UNIVERSITE DE LAUSANNE FACULTE DES SCIENCES

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES LUMINESCENTES DE SOLUTIONS DE TERRES RARES DANS DES SOLVANTS APROTIQUES POLAIRES

THESE DE DOCTORAT
présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Lausanne

par

HUYNH CONG KHANH
ingénieur - chimiste EPFL

1976

Clausthal-Zellerfeld
Bönecke-Druck
1977

UNIVERSITE DE LAUSANNE FACULTE DES SCIENCES

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES LUMINESCENTES DE SOLUTIONS DE TERRES RARES DANS DES SOLVANTS APROTIQUES POLAIRES

THESE DE DOCTORAT
présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Lausanne

par

HUYNH CONG KHANH
ingénieur - chimiste EPFL

Clausthal-Zellerfeld
Bönecke-Druck
1977

Imprimatur

Université de Lausanne
Faculté des Sciences

Vu le rapport présenté par le jury d'examen, composé de
MM . Prof. G. Brunisholz, directeur de thèse, J.-C. Bünzli et
P. Ravussin, experts, P. Feschotte, président du jury,
le Conseil de Faculté autorise l'impression de la thèse de
M. Huynh Cong Khanh, ingénieur chimiste diplômé de l'EPFL
intitulée "Contribution à l'étude des propriétés luminescentes de
solutions de terres rares dans des solvants aprotiques
polaires"

Lausanne, le 29 octobre 1976

pour *Le doyen de la Faculté des Sciences:*
Prof. Pierre Feschotte

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique de l'Université de Lausanne, d'octobre 1971 à octobre 1976.

Je tiens à exprimer à mon Directeur de thèse,

Monsieur le Professeur Dr Georges BRUNISHOLZ

tous mes remerciements et toute ma reconnaissance pour les conseils et l'intérêt qu'il a accordé à ce travail ainsi que pour les moyens qu'il a mis à ma disposition.

Je remercie également Monsieur le Dr Ing. Phys. Pierre RAVUSSIN, de l'attention portée à ce travail et des discussions qu'il a suscitées; d'autre part, la maison Alcyon Electronique et Physique SA Lausanne, pour les moyens qu'elle a mis à ma disposition pour la réalisation des travaux sur l'effet laser.

TABLE DES MATIERES

		Page
1.	INTRODUCTION	1
2.	PARTIE THEORIQUE	2
2.1.	Absorption, émission stimulée et émission spontanée de lumière	2
2.2.	Rendement quantique et temps de fluorescence	5
2.3.	Oscillation laser	10
2.3.1.	Paramètres caractéristiques de l'oscillation laser	10
2.3.2.	Pompage optique et laser à 4 niveaux	17
2.4.	Spectroscopie des lanthanoïdes	21
2.5.	Les matériaux laser	25
2.6.	Solution de terres rares dans des solvants aprotiques	25
2.6.1.	Solvants utilisables	25
2.6.2.	Préparation de solutions de terres rares dans $SeOCl_2$ et $POCl_3$	29
2.6.3.	Les systèmes $SeOCl_2$ - $SnCl_4$ et $POCl_3$ - $SnCl_4$	31
2.6.4.	Propriétés physiques des mélanges $SeOCl_2$:$SnCl_4$ et $POCl_3$:$SnCl_4$ et des solutions de néodyme	32

		Page
3.	PARTIE EXPERIMENTALE	34
3.1.	Verrerie	34
3.2.	Préparation des solutions	34
3.2.1.	Produits de départ	34
3.2.2.	Technique de dissolution	35
3.2.3.	Préparation des solutions à base de $SeOCl_2$	35
3.2.4.	Préparation des solutions dans $POCl_3$	37
3.3.	Méthodes analytiques	38
3.3.1.	Contrôle de concentration de Nd^{3+} par l'absorption spectrophotométrique	38
3.3.2.	Détermination de la concentration de $SnCl_4$ par titrage photométrique	40
3.3.3.	Dosage de $SnCl_4$ par titrage conductométrique	43
3.3.4.	Méthode de contrôle par spectrophotométrie I.R.	44
3.4.	Mesures spectrales	47
3.4.1.	Spectres d'absorption	47
3.4.2.	Calibrage, courbe de réponse de divers composants optiques, corrections spectrales	49
3.4.3.	Spectre d'émission	52
3.4.4.	Spectre d'excitation	57
3.4.5.	Détermination du rendement quantique	60
3.5.	Détermination du temps de fluorescence	62
3.6.	Mesure de l'effet laser	70
4.	RESULTATS	73
4.1.	Solutions contenant du néodyme	73
4.1.1.	Comparaison de deux systèmes $SeOCl_2$ et $POCl_3$	73
4.1.2.	Luminescence de Nd^{3+} en fonction de concentration de l'acide de Lewis ($SnCl_4$)	76
4.1.3.	Fluorescence des solutions de néodyme en fonction de la concentration de Nd^{3+}; effet "self-quenching"	77

		Page
4.1.4.	Effet de la température sur la fluorescence	78
4.2.	Effet d'autres ions métalliques sur la fluorescence de Nd^{3+}	79
4.2.1.	Système Nd^{3+} - La^{3+} - $SnCl_4$ - $POCl_3$	80
4.2.2.	Système Nd^{3+} - Pr^{3+} - $SnCl_4$ - $POCl_3$	82
4.2.3.	Système Nd^{3+} - Sm^{3+} - $SnCl_4$ - $POCl_3$	84
4.2.4.	Système Nd^{3+} - Eu^{3+} - $SnCl_4$ - $POCl_3$	86
4.2.5.	Système Nd^{3+} - Gd^{3+} - $SnCl_4$ - $POCl_3$	86
4.2.6.	Système Nd^{3+} - Y^{3+} - $SnCl_4$ - $POCl_3$	88
4.2.7.	Système Nd^{3+} - Ba^{2+} - $SnCl_4$ - $POCl_3$	89
4.3.	Effet laser	91
4.4.	Observation sur les limites de solubilités	95
5.	DISCUSSION	96
6.	RESUME	99
7.	BIBLIOGRAPHIE	102
8.	ANNEXES	104

1. INTRODUCTION

Comme produit pour laser à pompage (excitation optique), on utilise surtout des matériaux gazeux et solides. On a recours à des solutions dans les lasers à colorant, qui ont trouvé des applications intéressantes, mais dont la puissance est limitée. L'emploi de solutions de sels de terres rares, en particulier du néodyme, dans des solvants aprotiques polaires tels que $POCl_3$ et $SeOCl_2$, a été préconisé [1,2]; ces matériaux devraient permettre d'obtenir un bon rendement énergétique et des puissances considérables du rayonnement laser. Les travaux publiés dans la littérature scientifique au sujet de ces matériaux sont cependant lacunaires et les résultats parfois contradictoires. S'agissant de chimie de terres rares, domaine d'investigation de l'Institut de chimie minérale et analytique de l'Université de Lausanne, il nous a paru intéressant d'entreprendre l'étude des solutions de composés de terres rares dans les solvants cités ci-dessus.

Notre travail s'est étendu aux domaines suivants :

- Etude spectroscopique : détermination des spectres d'absorption et de luminescence ainsi que des temps de fluorescence de divers composés de terres rares en solution dans un milieu aprotique.
- Etude électrochimique : dosages potentiométriques de composés de terres rares et de $SnCl_4$ dans $POCl_3$ et $SeOCl_2$.
- Réalisation de l'émission laser : des essais d'émission stimulée de lumière ont permis de confirmer les conclusions tirées de l'étude spectroscopique.

2. PARTIE THEORIQUE

2.1. Absorption, émission stimulée et émission spontanée de lumière.

Le phénomène de base du fonctionnement des lasers est l'émission stimulée (ou induite), phénomène fondamental prédit par Einstein en 1917 [3], et vérifié expérimentalement par Maiman en 1960 [4].

Considérons un système ne comportant que deux niveaux d'énergie E_1 et E_2 entrant en interaction avec un rayonnement incident $h\nu = E_2 - E_1$.

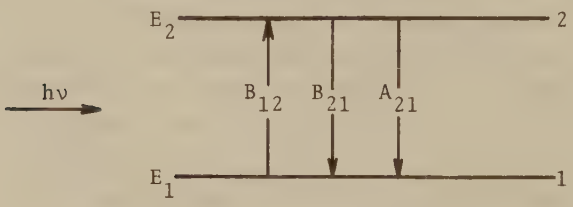


Figure 2.1. Système à 2 niveaux

B_{12} : probabilité d'absorption
B_{21} : probabilité d'émission stimulée
A_{21} : probabilité d'émission spontanée

Soit N_1 et N_2 les densités de population existantes dans les niveaux 1 et 2. L'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ se traduira par la variation :

$$\frac{dN_1}{dt} = B_{12} \cdot N_1 \cdot \rho_\nu \qquad (1)$$

où la densité photonique est donnée par la relation de Planck pour les corps noirs :

$$\rho_\nu = \frac{8\pi . h . \nu^3}{c^3} \cdot \left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^{-1}$$

L'émission spontanée est donnée par :

$$\frac{dN_2}{dt} = A_{21} \cdot N_2 \qquad (2)$$

Einstein introduisit en plus l'émission stimulée pour tenir compte du fait que l'émission augmente avec le nombre de photons que contient le système :

$$\frac{dN_2}{dt} = B_{21} \cdot N_2 \cdot \rho_\nu \qquad (3)$$

A l'équilibre :

$$\frac{dN_2}{dt} - \frac{dN_1}{dt} = 0 \qquad (4)$$

$$B_{12} \cdot N_1 \cdot \rho_\nu - A_{21} \cdot N_2 - B_{21} \cdot N_2 \cdot \rho_\nu = 0 \qquad (5)$$

D'où la première relation d'Einstein :

$$B_{12} = B_{21} \qquad (6)$$

En appliquant

$$N_2 = N_1 \cdot e^{-\frac{(E_2 - E_1)}{kT}} \qquad \text{Boltzmann} \qquad (7)$$

$$\rho_\nu = \frac{8\Pi \cdot h \cdot \nu^3}{c^5} \left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^{-1} \qquad \text{Planck}$$

à la relation (5), on trouve la seconde relation d'Einstein qui donne le rapport de la probabilité d'émission spontanée et stimulée :

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\Pi \cdot h \cdot \nu^3}{c^3} = \frac{8\Pi \cdot h}{\lambda^3} \qquad (8)$$

Avec h : constante de Planck

λ : longueur d'onde dans le milieu

On voit que l'émission stimulée devient rapidement importante avec l'augmentation de λ. Il est donc plus aisé d'obtenir l'émission stimulée pour les ondes micrométriques que pour les ondes optiques. Aussi des dispositifs *"maser"* (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation) ont été réalisés avant les *"lasers"* (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation).

A_{21} a la dimension inverse d'un temps [5] :

$$A_{21} = \frac{1}{\tau_{21}}$$

τ_{21} est appelé durée de vie des systèmes dans l'état excité 2. S'il y a N_2^o atomes dans l'état 2 à l'instant $t = 0$, le système se désexcitera spontanément suivant la loi expérimentale de fluorescence :

$$N_2 = N_2^o . e^{-\frac{t}{\tau_{21}}}$$

Si on augmente la densité des photons incidents, on peut arriver à un état où :

$$\frac{dN_2}{dt} < \frac{dN_1}{dt}$$

Il peut en résulter une inversion de population du niveau 1 et 2. Si on néglige l'émission spontanée, la variation d'énergie dans le système s'exprime par :

$$\frac{d\rho_\nu}{dt} = B_{21} \cdot \rho_\nu \cdot (N_2 - N_1) \qquad (9)$$

Dans un système à deux niveaux d'énergie avec inversion de population ($N_2 > N_1$), l'arrivée d'un photon peut provoquer l'émission stimulée B_{21} ; ce phénomène n'implique pas l'absorption du photon incident, ce qui entraîne une multiplication de photons de même phase et de même énergie, appelée *"effet laser"*.

2.2. Rendement quantique et temps de fluorescence.

Rappelons que par luminescence, on entend l'émission de lumière par passage d'un état excité à un état inférieur. Si l'excitation se fait par absorption de lumière, on parle de fluorescence lorsque la réémission est rapide, et de phosphorescence lorsqu'elle est plus lente.

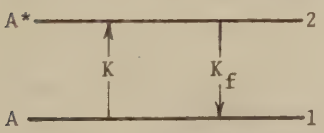
Le rendement quantique d'une émission de fluorescence est défini comme le rapport du nombre de quanta émis sur le nombre de quanta absorbés :

$$\Phi_F = \frac{\text{nombre de quanta émis par unité de temps}}{\text{nombre de quanta absorbés par unité de temps}} \qquad (10)$$

La conception de temps de fluorescence du niveau excité à partir duquel la luminescence a lieu est intimement lié au rendement quantique de fluorescence. Effectivement, plus l'atome est retenu longtemps à un niveau excité donné, plus grand est le nombre de processus entrant en compétition avec la luminescence pour désactiver le niveau excité. Par conséquence, on doit constater une relation inversément proportionnelle entre le temps de fluorescence et l'intensité de fluorescence. Considérons différents types de fluorescence possibles : [6]

Fluorescence sans désexcitation non - radiative.

L'absorption et la fluorescence se passent sans état intermédiaire:



$$A^* \xrightarrow[K_f]{h\nu} A$$

Figure 2.2. Fluorescence de résonance.

K : constante de vitesse de formation de A*

K_f: constante de vitesse de désexcitation par fluorescence

A : atome ou ion à l'état fondamental

A*: atome ou ion à l'état excité

Vitesse de transition de A* à A :

$$-\frac{dN_{A^*}}{dt} = K_f.N_{A^*}$$

$$N_{A^*} = N^o_{A^*}.e^{-K_f.t} \qquad (11)$$

Dans ce cas, le rendement quantique de fluorescence est :

$$\Phi_F = 1$$

Et le temps de fluorescence est :

$$\tau = \frac{1}{K_f}$$

Le temps de demi-vie est défini comme le temps pendant lequel le nombre d'atomes du niveau excité A* est diminué de moitié:

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{K_f} = \ln 2.\tau$$

Fluorescence avec désexcitation non-radiative par conversion interne.

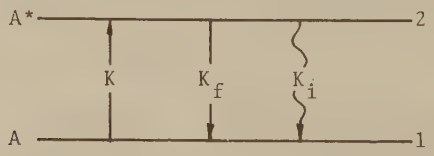


Figure 2.3. Fluorescence avec conversion interne.

Vitesse de décroissance de A* :

$$-\frac{dN_{A^*}}{dt} = K_f.N_{A^*} + K_i.N_{A^*} = (K_f + K_i).N_{A^*}$$

Avec K_i : constante de vitesse de désexcitation non-radiative

$$N_{A^*} = N^o_{A^*}.e^{-(K_f + K_i).t} \qquad (12)$$

Temps de fluorescence (temps pendant lequel le nombre d'atomes du niveau excité A* est diminué de 1/e) est donné par :

$$\tau = \frac{1}{K_f + K_i} \qquad (13)$$

Rendement quantique :

$$\Phi_F = \frac{K_f}{K_f + K_i} = K_f \cdot \tau \qquad (14)$$

Fluorescence avec désexcitation non-radiative par conversion interne et par "quenching".

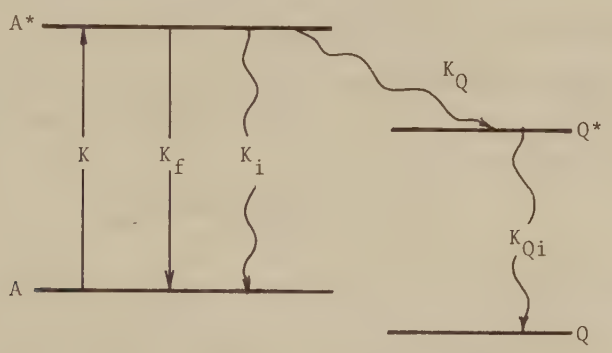


Figure 2.4. Quenching de fluorescence.

Reconsidérons le cas de fluorescence avec conversion interne :

$$A + h\nu \xrightarrow{K} A^*$$

Vitesse de formation de A* :

$$-\frac{dA}{dt} = K.[A] = I.\Phi.[A] \qquad (15)$$

K : constante de vitesse de formation de A*

Φ : rendement quantique

I : nombre de photons irradiants par unité de temps

K_Q : constante de vitesse de transfert inter-système A* - Q*

K_i : constante de vitesse de désexcitation non-radiative de A*

K_{Qi} : constante de vitesse de désexcitation non-radiative de Q*

[A]: concentration de A en mole/l

La désexcitation a lieu par différents processus :

- Par fluorescence :

$$A^* \xrightarrow{K_f} A + h\nu$$

- Par conversion interne :

$$A^* \xrightarrow{K_i} A + \text{chaleur}$$

- Si on ajoute des impuretés *"quencher"*, il y a une désexcitation par quenching de fluorescence :

$$A^* + Q \xrightarrow{K_Q} A + Q^*$$

Vitesse de désexcitation totale :

$$-\frac{dA^*}{dt} = (K_f + K_i).[A^*] + K_Q.[Q].[A^*] \qquad (16)$$

L'intégration nous donne :

$$[A^*] = [A_o].e^{-(K_f + K_i + K_Q.[Q]).t} \qquad (17)$$

A_o = quantité totale de A à t = 0

Temps de fluorescence :

$$\tau = \frac{1}{K_f + K_i + K_Q.[Q]} \qquad (18)$$

A l'équilibre :

$$K.[A] = (K_f + K_i + K_Q.[Q]).[A^*]$$

$$[A^*] = \frac{K.[A]}{K_f + K_i + K_Q.[Q]} \qquad (19)$$

L'intensité de fluorescence (nombre de photons émis par unité de temps) est :

Sans quencher : $I_o = K_f.[A^*]$

Avec quencher : $I = K_f.[A^*_Q]$

D'où : $\frac{I_o}{I} = \frac{[A^*]}{[A^*_Q]}$

Le rapport des rendements quantiques est égal au rapport des intensités ; en combinant les équations (12) et (19)

$$\frac{\phi_o}{\phi} = \frac{I_o}{I} = \frac{K_f + K_i + K_Q.[Q]}{K_f + K_i} \qquad (20)$$

En simplifiant, on obtient l'expression connue sous le nom de loi de Stern-Volmer :

$$\frac{I_o}{I} = 1 + \frac{K_Q}{K_f + K_i} . [Q] \qquad (21)$$

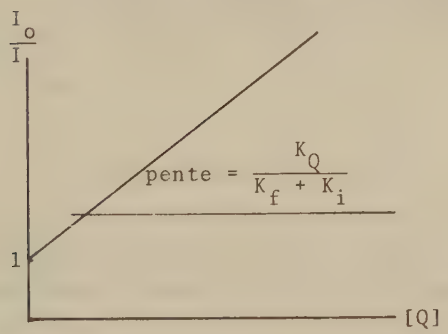


Figure 2.5. Loi de Stern-Volmer

2.3. Oscillation laser.

2.3.1. Paramètres caractéristiques de l'oscillation laser.

Dispositif laser.

Le laser est constitué par un milieu matériel dans lequel on crée et maintient une inversion de population, ce qui permet d'amplifier la lumière incidente par émission stimulée dans un domaine de longueur d'onde donné. Le matériau amplificateur est placé dans une *"cavité de résonance optique"* du type Pérot-Fabry constituée par deux miroirs parallèles; ils empêchent l'énergie rayonnante de s'évader, de sorte qu'elle s'accumule dans le système. Cependant, un des miroirs est semi-réfléchissant, ce qui permet la sortie du rayonnement laser (couplage avec le milieu extérieur). Le schéma d'un tel dispositif est représenté dans la figure 2.6.; dans ce cas, les miroirs sont séparés du milieu actif.

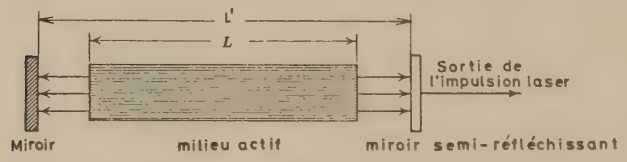


Figure 2.6. Dispositif laser

La longueur du matériau actif est L, et la distance optique entre les deux miroirs est L'. Le coefficient de réflexion, ou réflectivité, r, est défini comme la fraction d'intensité de lumière réfléchie.

Seuil d'excitation laser.

A chaque réflexion, la fraction (1 - r) de lumière n'est pas retournée dans la cavité de résonance . Si les coeffi - cients de réflexion des miroirs sont respectivement r_1 et r_2, l'énergie d'un faisceau lumineux est diminuée d'un facteur de $r_1 \cdot r_2$ après chaque passage entre deux miroirs. La fraction totale d'intensité perdue dans un laser après un passage est définie comme : $e^{-2\gamma}$. En négligeant les pertes autres que celles par non-réflexion, nous avons :

$$e^{-2\gamma} = r_1 \cdot r_2$$

$$\gamma = -\frac{1}{2} \cdot \ln r_1 \cdot r_2 \qquad (22)$$

D'autre part, l'intensité du faisceau traversant le milieu amplificateur est augmentée de $e^{\alpha \cdot L}$, α étant la vitesse d'amplification.

Le résultat est :

$$F = e^{(\alpha \cdot L - \gamma)} \qquad (23)$$

F < 1 : Pas d'oscillations laser

F > 1 : Obtention d'oscillations laser

D'où la condition de seuil pour l'oscillation :

$$\alpha \cdot L > \gamma$$

$$\alpha > \frac{\gamma}{L} \qquad (24)$$

Taux d'amplification en fonction de la cavité

Lorsqu'un faisceau de lumiere d'intensité I_o pénètre dans un milieu absorbant à une profondeur x [cm], l'intensité devient, selon la loi de Lambert-Beer :

$$I_x = I_o \cdot e^{-K \cdot x} \qquad (25)$$

K : coefficient d'absorption en [cm^{-1}] pour ν donné.

Dans le cas d'émission stimulée, l'intensité du faisceau incident va augmenter selon :

$$I = I_o.e^{\alpha.x} \qquad (26)$$

α : vitesse d'amplification (coefficient d'absorption négatif).

Et on pose :

$$\alpha = k.n \qquad (27)$$

Avec :

$$n = \frac{1}{N_o}.(\frac{g_1}{g_2}.N_2 - N_1) \qquad (28)$$

g_1, g_2 : multiplicité des niveaux 1 et 2 (= 1 dans le cas considéré jusqu'ici)

N_1, N_2 : population des niveaux 1 et 2 au moment de l'inversion de population

N_o : population totale

n : taux "d'inversion" avec :

$n < 0$: absorption normale

$n = 0$: pas d'absorption ni d'amplification (milieu transparent)

$n > 0$: amplification laser

La relation (28) fixe le taux d'inversion de population. Pour une cavité de résonance constituée de deux miroirs de réflectivité connue, et séparés d'une distance L, la condition de seuil pour l'oscillation laser est par conséquent :

$$\alpha = n.k_o > \frac{\gamma}{L} \qquad (29)$$

Les paramètres k_o, γ et L sont mesurables; la relation (29) permet de calculer le taux d'inversion de population pour un laser donné.

Exemple type de calcul [7] :

La valeur mesurée de k_o du rubis est 0,28 cm^{-1}; pour un barreau de rubis de 10 cm de longueur, argenté des deux côtés avec des réflectivités $r_1 = 1,00$ et $r_2 = 0,96$, nous avons :

$$\gamma = \frac{1}{2} \ln r_1 . r_2 = \frac{1}{2} \ln 1 \times 0,96 = 0,02$$

d'où :

$$n = \frac{\gamma}{k_o . L} = \frac{0,02}{0,28 \times 10} = 0,0072$$

Le seuil laser est obtenu lorsque le "taux d'inversion" est égal ou supérieur à 0,0072.

Cependant, pour obtenir l'effet laser, il faut que la lumière fasse de multiples aller et retour entre les deux miroirs constituant la cavité de résonance , avec amplification à chaque passage. Les pertes totales dues à la diffusion par les inhomogénéités du système, à la diffraction, à l'absorption par les miroirs et à la transmission à travers ceux-ci, doivent être inférieures au gain lors d'un trajet dans le milieu actif.

L'intensité lumineuse perdue dans la cavité par unité de temps est :

$$\frac{dI}{dt} = - I(\alpha_r + \alpha_d) . \frac{c}{n.L} \qquad (30)$$

$\frac{c}{n.L}$: nombre de passages du photon par unité de temps

$\alpha_d + \alpha_r$ coefficients de pertes d'énergie par diffraction et par non-réflexion pour un trajet.

En intégrant cette expression, nous obtenons :

$$I = I_o . e^{-t/\tau_p} \quad \text{Avec } \tau_p = \frac{n.L}{c(\alpha_r + \alpha_d)} \qquad (31)$$

τ_p étant la durée moyenne de séjour des photons dans la cavité.

Largeur des raies spectrales.

Les raies spectrales possèdent une largeur finie due au fait que les photons émis lors d'une transition ne sont pas exactement de même énergie. La distribution de l'énergie est une fonction $p(\nu)$ telle que $p(\nu).d\nu$ représente la probabilité que le photon émis lors de la transition ait une énergie comprise entre $h\nu$ et $h(\nu \pm d\nu)$. S'agissant d'une probabilité, on a :

$$\int_0^\infty p(\nu)d\nu = 1 \qquad (32)$$

$p(\nu)$ est toujours très faible, sauf au voisinage immédiat de la "fréquence propre" ν_o de la transition, la seule que nous ayons considérée jusqu'ici. La forme de la raie est illustrée par la figure 2.7. qui représente un densitogramme d'une raie.

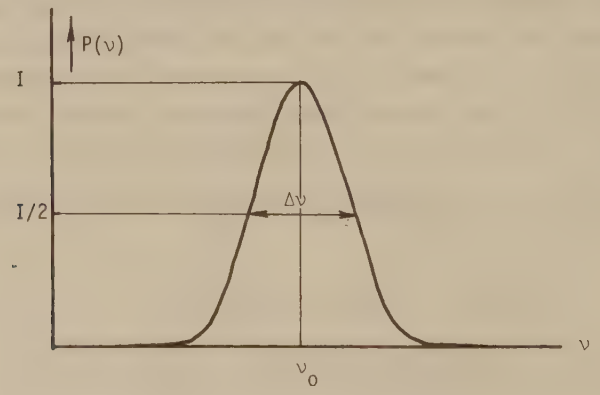


Figure 2.7. Largeur de bande d'une raie d'émission.

La quantité $\Delta\nu$ est la "largeur de la raie".

Les principales causes d'élargissement d'une raie spectrale sont les suivantes. La plus importante est l'effet Doppler:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{v}{c} \qquad (33)$$

v = vitesse de la source c = vitesse de la lumière

Dans un gaz où une décharge électrique excite l'émission lumineuse, la vitesse d'agitation thermique est de l'ordre de 700m/s; il en résulte, pour λ=600 nm, un élargissement de l'ordre de $1,2.10^{-3}$ nm.

Si l'atome émetteur est enfermé dans un réseau cristallin, l'effet Doppler ne joue plus le rôle principal; l'élargissement résulte de l'interaction des électrons de l'atome avec l'ensemble des charges que l'on trouve dans le milieu. En fait, il y a interaction de tous les électrons et de tous les noyaux, et la situation se complique. Les niveaux d'énergie se démultiplient, mais ils sont tellement nombreux et tellement serrés, que tout se passe comme si le niveau infiniment mince était remplacé par une bande d'énergie. Il en est de même dans le cas des interactions magnétiques, tous les spins agissent les uns sur les autres.

Notons que l'élargissement homogène dû à l'effet Doppler est du type de Gauss, tandis que l'élargissement non-homogène dû aux interactions des particules est du type Lorentz.

L'élargissement des raies spectrales joue un très grand rôle dans l'émission laser. On peut en effet démontrer que :

$$\Delta\nu.\tau_p = 1 \qquad (34)$$

τ_p étant la durée moyenne de séjour du photon dans la cavité de résonance.

Ainsi, plus la raie est élargie, plus la durée des trains d'onde dans la cavité sera brève.

Cohérence temporelle et spatiale

Si l'on mesure la phase de la vibration lumineuse à deux instants différents et que l'écart entre les deux instants est inférieur à τ_p, il est vraisemblable que l'on restera dans le même train d'onde et que la différence de phase entre ces deux instants sera nettement définie. On dit que le faisceau possède la *"cohérence temporelle"*.

Par contre, on aura une *"cohérence spatiale"* lorsque tous les éléments de la source vibrent en phase, ce qui n'est pas possible dans les sources usuelles, mais qui est réalisé dans l'émission laser.

Condition de seuil pour l'oscillation laser.

La condition de seuil laser a été donnée sous différentes formes [7][8], exprimant toutes que la puissance P produite par l'émission stimulée doit être au moins égale à la puissance perdue P_c par la cavité résonnante.

La puissance émise par émission stimulée est :

$$P = h\nu.\rho(\nu).p(\nu).[N_2B_{21} - N_1B_{12}]$$

Avec $\rho(\nu).p(\nu)$: densité d'énergie dans la bande spectrale $\nu \pm d\nu$

Nous pouvons écrire autrement en utilisant la première relation d'Einstein (6) :

$$P = h\nu.\rho(\nu).p(\nu).B_{12}.[N_2 - \frac{g_2}{g_1}.N_1]$$

La puissance perdue dans la cavité est :

$$P_c = \frac{\rho(\nu)}{\tau_c}$$

Si la fréquence de résonance de la cavité est égale à celle du système, la condition d'oscillation laser s'écrit :

$$P > P_c$$

$$N_2 - \frac{g_2}{g_1} N_1 > \frac{1}{h\nu.p(\nu).B_{21}.\tau_c}$$

En remplaçant la valeur de B_{21} par la seconde relation d'Einstein (8)

$$B_{21} = \frac{8\Pi.h}{\lambda^3} \cdot \frac{1}{A_{21}} = \frac{8\Pi.h}{\lambda^3} \cdot \tau_{21} = \frac{8\Pi.h.\nu^3.\eta^3}{c^3} \cdot \tau_{21}$$

η = indice de réfraction

on obtient la condition de seuil de Schawlow-Townes :

$$N_2 - \frac{g_2}{g_1} N_1 = \frac{8\Pi.\eta^3.\nu^2}{c^3.p(\nu)} \cdot \frac{\tau_{21}}{\tau_p} \qquad (35)$$

Cette relation démontre que l'inversion de population est proportionnelle au rapport de deux temps: l'un est le temps de fluorescence du niveau 2 (caractéristique du milieu actif), et l'autre est le temps de durée moyenne de séjour des photons dans la cavité (ou *"durée de vie"* des photons, caractéristique de la construction de la cavité laser).

2.3.2. Pompage optique et laser à 4 niveaux

Pour pouvoir réaliser une inversion de population, il faut mettre en jeu des systèmes à plus de deux niveaux d'énergie. En effet, un système à deux niveaux permet tout au plus d'égaliser la population de ceux-ci, la probabilité d'absorption et d'émission stimulée étant la même. On atteint tout au plus la saturation du système (*"taux d'inversion"* = 0) qui de ce fait serait transparent.

Dans les lasers à 4 niveaux (p. ex. lasers au néodyme), on observe la production d'émissions stimulées, non pas vers le niveau fondamental, mais vers un niveau intermédiaire proche de celui-ci. Comme ce niveau est normalement vide, l'obtention de l'effet laser est grandement facilitée.

La figure 2.7. montre le schéma du niveau d'énergie pour un tel cas.

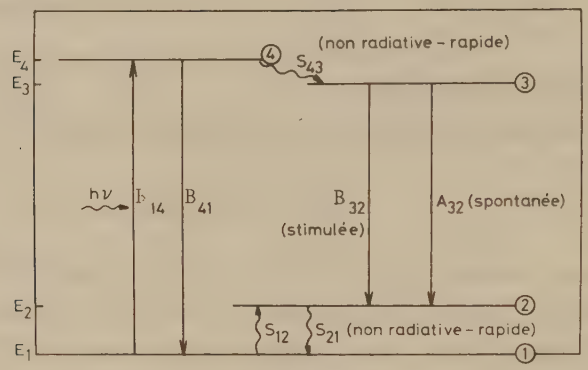


Figure 2.8. Principales transitions dans un laser à 4 niveaux.

La vitesse de pompage est désignée par B_{14} et celles de transition radiative spontanée et stimulée entre les niveaux 3 et 2 le sont par A_{32} et B_{32}. Le matériau est choisi de telle manière que les vitesses de transitions non radiatives soient considérablement plus grandes que les vitesses de transitions radiatives à partir des niveaux excités 4 et 3. D'autre part, le niveau terminal 2 proche du niveau fondamental doit quand même être suffisament distant de celui-ci pour être pratiquement vide à la température de fonctionnement.

Par exemple, pour que :

$$\frac{N_2}{N_1} < 10^{-3}$$

il faut, selon la loi de Boltzmann que :

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{E_2 - E_1}{kT}} < 10^{-3}$$

$$E_2 - E_1 > 7kT$$

Pour T = 300 K, $E_2 - E_1 > 1500\ cm^{-1}$,

ce qui est le cas pour les ions Nd^{3+} ($E_2 - E_1 \simeq 2500\ cm^{-1}$, voir figure 2.9.).

Dans ces conditions, quand N_2 et N_4 sont négligeables par rapport à N_1 et N_3, le laser se comporte approximativement comme un système à 2 niveaux :

$$\frac{dN_3}{dt} = B_{14}.N_1 - A_{32}.N_3 \qquad (36)$$

A l'équilibre :

$$\frac{N_3}{N_1} = \frac{B_{14}}{A_{32}} \qquad (37)$$

Lorsque l'émission stimulée a lieu entre les niveaux 3 et 2, la condition de seuil d'inversion de population Schawlow - Townes (35) s'écrit :

$$N_3 = \frac{8\Pi.\nu^2.\eta^3.\tau_3}{c^3.p(\nu).\tau_p} \qquad (38)$$

$\tau_3 = A_{32}^{-1}$: temps de fluorescence de la transition 3 - 2

τ_p : temps de vie du photon dans la cavité

L'énergie de pompage optique minimum pour l'oscillation peut s'écrire : $N_3.h.\nu_{14}$.

D'où la puissance de pompage optique minimale :

$$P_{min.} = \frac{N_3.h.\nu_{14}}{\tau_3} = \frac{8\Pi.\nu^2.\eta^3.h.\nu_{14}}{c^3.p(\nu).\tau_p} \qquad (39)$$

qui est indépendante de la durée de vie radiative τ_3, mais qui est directement proportionnelle à la largeur de bande $\Delta\nu$ à cause de la fonction $p(\nu)$: $p(\nu) = \frac{0,939}{\Delta\nu}$ pour une courbe gaussienne et $p(\nu) = \frac{0,637}{\Delta\nu}$ pour une courbe lorentzienne.

Les principales conditions pour réaliser un laser à 4 niveaux sont les suivantes.

1) Le milieu doit avoir une séparation appropriée des niveaux d'énergie.

2) Le milieu doit absorber suffisamment d'énergie et présenter un rendement quantique élevé (faible désexcitation non-radiative, grande puissance de pompage).

3) Le milieu ne doit pas absorber trop fortement dans le domaine de l'émission stimulée, ce qui conduirait à une auto désexcitation (self-quenching).

4) Les particules actives du milieu ne doivent pas subir des désexcitations non-radiatives par leur environnement.

5) La vitesse de la transition laser (B_{32} dans la figure 2.8 page 18) doit être plus petite que celle de la transition non-radiative S_{21} : le niveau laser terminal doit rester pratiquement vide.

2.4. Spectroscopie des lanthanoïdes

Les ions trivalents Ln^{3+} des lanthanoïdes (éléments $_{57}La$ à $_{71}Lu$) possèdent la configuration électronique $[Xe]4f^n$ avec n = 0 pour le lanthane et n = 14 pour le lutécium.

Les spectres d'émission des ions Ln^{3+} libres (c'est à dire les spectres IV des lanthanoïdes) peuvent être obtenus par excitation à l'étincelle électrique [9]; Ils sont très complexes et comprennent un nombre très élevé de raies (plusieurs milliers pour les éléments du milieu de la série). L'analyse des spectres et l'établissement des niveaux d'énergie exacts pour les quatre configurations électroniques les plus basses ($4f^n$, $4f^{n-1}$, $5d^1$, $4f^{n-1}$, $6s^1$, $4f^{n-1}$, $6p^1$) ont été entrepris par Dieke [10]; la tâche est très ardue. D'autre part, il est possible de trouver les niveaux approximatifs d'énergie par calcul théorique [9]; le calcul peut être affiné au fur et à mesure que les données expérimentales deviennent accessibles.

Les composés des lanthanoïdes trivalents absorbent la lumière dans le domaine visible et infrarouge proche à l'exception de ceux du lanthane, du cérium et du lutécium. Dans ces domaines, les spectres d'absorption sont caractérisés par des bandes étroites et ils ne dépendent que relativement peu de la nature des composés ou du solvant; Cette particularité est due au fait que les électrons excitables 4f sont plus ou moins protégés de l'influence externe par les électrons des orbitales 5s et 5p complètes dont les niveaux d'énergie ne sont que légèrement inférieurs à ceux de 4f.

La figure 2.9. montre les niveaux d'énergie les plus bas pour la configuration $4f^n$, selon Dieke , et le tableau 2.1. donne différentes caractéristiques spectroscopiques de ces ions, en particulier leur symbole spectroscopique $^{2S+1}L_J$, le couplage de Russel Saunders étant applicable. La valeur des rayons ioniques est donnée par Dieke [9].

Figure 2.9. Les bas niveaux d'énergie de la configuration $4f^n$ des terres rares trivalentes libres observés [10]

Tableau 2 - 1 Paramètres spectroscopiques des ions trivalents de terres rares pour les orbitales f.

Z	Elément	Rayon ionique (Å)	Nombre de e^- dans 4f	Couplage de Russel Saunders			Désignation du niveau fondamental	Nombre possible de niveaux excités
				L	S	J		
57	La	1,061	0	0	0	0	^1S_o	0
58	Ce	1,034	1	3	1/2	5/2	$^2F_{5/2}$	2
59	Pr	1,013	2	5	1	4	$^3H_4$	13
60	Nd	0,995	3	6	3/2	9/2	$^4I_{9/2}$	41
61	Pm	0,979	4	6	2	4	$^5I_4$	107
62	Sm	0,964	5	5	5/2	5/2	$^6H_{5/2}$	118
63	Eu	0,950	6	3	3	0	^7F_o	295
64	Gd	0,938	7	0	7/2	7/2	$^8S_{7/2}$	327
65	Tb	0,923	8	3	3	6	$^7F_6$	295
66	Dy	0,908	9	5	5/2	15/2	$^6H_{15/2}$	198
67	Ho	0,894	10	6	2	8	$^5I_8$	107
68	Er	0,881	11	6	3/2	15/2	$^4I_{15/2}$	41
69	Tm	0,869	12	5	1	6	$^3H_6$	13
70	Yb	0,858	13	3	1/2	7/2	$^2F_{7/2}$	2
71	Lu	0,848	14	0	0	0	^1S_o	0

Rappel de notation Russel Saunders

Pour les atomes lourds à plusieurs électrons, il y a une interaction entre les moments magnétiques orbitaux élémentaires m_e et entre les moments de spin élémentaire s_i, posons :

$$L = \Sigma m_e$$

$$S = \Sigma s_i$$

L prend la notation S, P, D, F... selon que sa valeur est égale à 0, 1, 2, 3...

De plus, il y a un couplage Russel-Saunders :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

$|J| = |L - S|$ pour les terres rares $4f^n$ avec $n \leq 7$

$|J| = |L + S|$ pour $n > 7$

Le terme de l'atome est

$$^{2S+1}L_J$$

Exemple de calcul : Nd^{3+}, $4f^3$

$L = \Sigma m_e = \Sigma 1 + 2 + 3 = 6 \rightarrow$ Terme I

$S = s_i = 1/2 + 1/2 + 1/2 = 3/2 \rightarrow 2S + 1 = 4$

$|J| = |L - S| = 6 - 3/2 = 9/2$

Le niveau fondamental de Nd^{3+} est désigné par :

$$^4I_{9/2}$$

2.5. Les matériaux laser

Le premier laser, réalisé par Maiman en 1960 [4], utilisait un barreau de rubis comme milieu actif. A l'époque, on ne connaissait que peu de matériaux susceptibles de donner l'effet laser; actuellement, plus de 10'000 transitions lasers sont cataloguées et on trouve dans le commerce des lasers à pompage optique utilisant des matériaux solides, liquides et gazeux comme milieu actif. Cependant, seul un petit nombre de matériaux permettent d'obtenir des impulsions laser de haute puissance avec un bon rendement optique; parmi ceux-ci, les matériaux au néodyme occupent une place prépondérante et ont permis le développement d'installations techniquement très perfectionnées.
Le tableau 2.2. donne un aperçu des caractéristiques de différents matériaux lasers, selon indication de la littérature.

2.6. Solutions de terres rares dans des solvants aprotiques

2.6.1. Solvants utilisables

Selon Robinson et Frosch [11], la probabilité de transitions non radiatives est d'autant plus petite que le nombre de quanta pour recevoir l'énergie de l'espèce excitée est plus grand Le tableau 2.3. donne,pour différents solvants, le nombre minimum de quanta de vibrations nécessaires pour égaler la plus petite énergie de transition radiative possible des ions trivalents de terres rares.
La présence d'atomes légers, ou plus précisément de liaisons ayant des vibrations de haute énergie (O-H,C-H, etc) dans l'environnement des ions de terres rares en solution , a un effet *"quenching"* très marqué. Ce fait a été illustré de façon frappante par Heller [12], qui a montré que l'intensité de fluorescence de chlorures de terres rares dans D_2O diminue fortement par l'adjonction progressive de H_2O. (fig. 2.10).

Tableau 2.2. Lasers de grande puissance

Milieux actif	Longueur d'onde	Rendement [%]	Puissance de crête [W]	Durée de l'impulsion	Laboratoire
Rubis	694 nm	0,2	10^{9}	15 ns	Holobeam Laser, Inc., USA
Nd:verre	1062 nm	0,2	7.10^{11}	1.5 ns	Batelle, Columbus, USA
Nd:verre	1062 nm	0,2	4.10^{12}	230 ps	Lawrence, Livermore, USA
Nd:verre	1062 nm	0,2	10^{12}	1 ns	KMS Fusion Inc., USA
Nd:verre	1062 nm	0,2	2.10^{12}	500 ps	Univ. Rochester, USA
Nd:verre	1062 nm	0,2	5.10^{11}	2 ns	Lebeder, Moscou, URSS
Nd:YAG (Yttrium Aluminium Garnet)*	1064 nm	1	8.10^{7}	12 ns	Holobeam Laser, Inc., USA
CO_2	10.6 µm	3-5	5.10^{11}	1 ns	Los Alamos, USA
Iode	1.31 µm	0.5	10^{11}	700 ps	Max-Planck Inst. Garching RFA
Colorant	605 nm	$<10^{-3}$	3.10^{9}	3 ps	Imperial College, Londres, GB

* Formule YAG : $YA1O_3$

Tableau 2.3. Facteurs vibrationnels intervenant dans la désexcitation non radiative des ions de terres rares

Ion trivalent	Transition radiative d'énergie minimale	Energie de transition ΔE (cm^{-1})	Nombre minimum de quantas de vibration				
			H_2O	CH_3CN	D_2O	$POCl_3$	$SeOCl_2$
			ν_{O-H} 3600cm^{-1}	ν_{C-H} 3000cm^{-1}	ν_{O-D} 2600cm^{-1}	ν_{P-O} 1300cm^{-1}	ν_{Se-O} 945cm^{-1}
Eu^{3+}	$^5D_0 - {}^7F_6$	12'300	4	4	5	10	13
Dy^{3+}	$^4F_{9/2} - {}^6F_{3/2}$	7'800	2	3	3	6	8
Sm^{3+}	$^4G_{5/2} - {}^6F_{11/2}$	7'300	2	2	3	6	8
Nd^{3+}	$^4F_{3/2} - {}^4I_{15/2}$	5'300	1	2	2	4	6

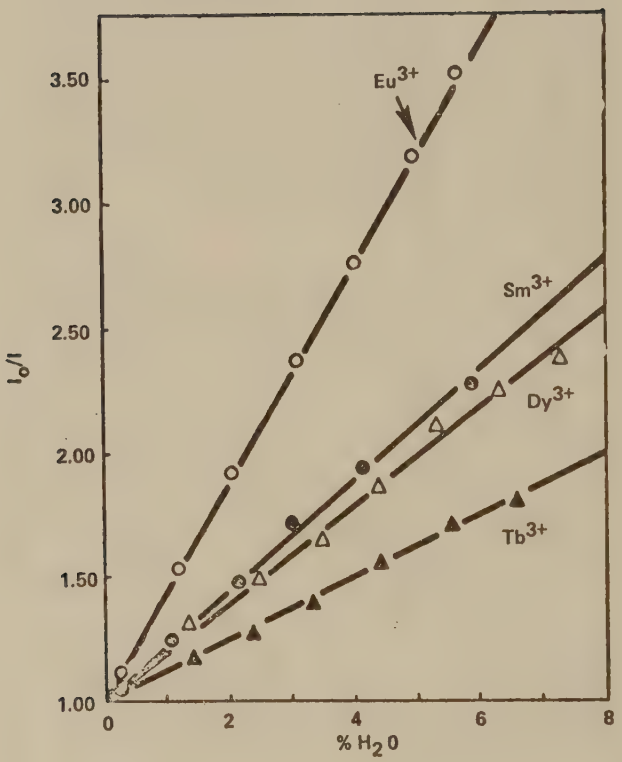


Figure 2.10. Effet *"quenching"* de H_2O sur la luminescence des ions de terres rares dans D_2O selon Heller [12].

Pour la préparation de solutions fluorescentes de terres rares, en particulier de néodyme, à rendement quantique élevé, il faut donc utiliser des solvants aprotiques polaires. Le tableau 2.4. donne les constantes physiques de quelques substances qui peuvent entrer en ligne de compte comme solvants. Pratiquement, seuls $SOCl_2$, $SeOCl_2$ et $POCl_3$ ont été testés pour la préparation de solutions laser au néodyme; nous-mêmes n'avons travaillé qu'avec les deux derniers solvants.

2.6.2. Préparation de solutions de terres rares dans $SeOCl_2$ et $POCl_3$

Les trois techniques suivantes ont été décrites dans la littérature.

a) Dissolution des chlorures anhydres

La solubilité des chlorures $LnCl_3$ dans $SeOCl_2$ ou $POCl_3$ est relativement faible. On peut l'augmenter, dans une certaine mesure, par l'adjonction d'un acide de Lewis tel que $SnCl_4$:

$$2\ LnCl_3 + 3\ SnCl_4 \longrightarrow 2\ Ln^{3+} + 3\ SnCl_6^{2-} \qquad (40)$$

On peut également interpréter l'effet de $SnCl_4$ par le concept "acide-base" faisant intervenir le solvant auto-dissociant

$$POCl_3 \rightleftharpoons POCl_2^+ + Cl^- \qquad (41)$$

L'acidité de ce milieu, due à $POCl_2^+$, est augmentée par la présence de $SnCl_4$

$$SnCl_4 + 2\ Cl^- \rightleftharpoons SnCl_6^{2-} \qquad (42)$$

ce qui favorise la dissolution de la "chloro-base" $LnCl_3$.
La difficulté de cette méthode réside dans la préparation de chlorures de terres rares suffisamment exempts d'eau résiduelle.

b) Dissolution des oxydes de terres rares

Les oxydes de terres rares réagissent avec un mélange de $SeOCl_2$ + $SnCl_4$ [13]

$$Ln_2O_3 + 3\ SnCl_4 + 3\ SeOCl_2 \longrightarrow 2\ Ln^{3+} + 3\ SnCl_6^{2-} + 3\ SeO_2\downarrow \qquad (43)$$

Le composé SeO_2 est peu soluble et précipité.

Tableau 2.4 Constantes physiques de quelques solvants aprotiques polaires

Solvant	Densité g/cm^3	Constante diélectrique	P.F. °C	P.E. °C	Conductivité $\Omega^{-1}\ cm^{-1}$	Indice de réfraction	Viscosité cP
$SOCl_2$	1.655	9.25	- 104.5	78.8	3.10^{-9}	1.527	--
$SOBr_2$	2.672	9.06	- 52	133 d	--	--	--
SO_2Cl_2	1.6674	9.15	- 54.1	69.1	--	1.444	--
$S_2O_5Cl_2$	1.181	--	- 37	140	--	1.449	--
$SeOCl_2$	2.42	46.2	8.5	176.4	$2.5.10^{-5}$	1.651	3.0
$SeOBr_2$	3.38	--	41.6	217 d	--	--	--
$POCl_3$	1.675	13.9	2	105.3	2.10^{-8}	1.460	1.018
$POBr_2Cl$	2.45	--	30	165	--	--	--
$POBrCl_2$	2.104	--	13	137.6	--	--	--
$POFBr_2$	--	--	- 117.2	110.1	--	--	--
$PSCl_3$	1.668	5.8	- 35	125	--	--	--
$PSBr_3$	2.85	--	- 96	64.7	--	--	--
$P_2O_3Cl_4$	1.82	--	- 16.5	212	--	--	--

Avec $POCl_3$ + $SnCl_4$, la réaction suivante a lieu [14]

$$Ln_2O_3 + 3\ SnCl_4 + 6\ POCl_3 \longrightarrow 2\ Ln^{3+} + 3\ SnCl_6^{2-} + 3\ P_2O_3Cl_4 \quad (44)$$

L'attaque est cependant difficile.

c) Dissolution et transformation des trifluoroacétates

Les trifluoroacétates de terres rares sont facilement obtenables à l'état anhydre; Schimitschek et Trias [15] ont montré qu'on peut les utiliser pour préparer des solutions de terres rares dans $POCl_3$:

$$2\ Ln(CF_3COO)_3 + 3\ SnCl_4 + 12\ POCl_3 \longrightarrow 2\ Ln^{3+} + 3\ SnCl_6^{2-} + 6\ P_2O_3Cl_4 + 6\ CF_3COCl \quad (45)$$

Le composé CF_3COCl est volatil (P.E. -18°C) et s'élimine facilement de la solution.

2.6.3. Les systèmes $SeOCl_2$ - $SnCl_4$ et $POCl_3$ - $SnCl_4$.

Dans les deux systèmes on trouve des composés intermédiaires $SnCl_4.2\ SeOCl_2$ [16] et $SnCl_4.2\ POCl_3$ [17] qui fondent à 50°C et 58,5°C respectivement. A 25°C, les mélanges $SeOCl_2$ + $SnCl_4$ restent entièrement liquides jusqu'à une concentration molaire de 1,25 en $SnCl_4$, alors que dans les mélanges $POCl_3$ + $SnCl_4$ apparaît un corps de fond dès que la concentration en $SnCl_4$ atteint 0,83 moles/l.

Selon Paremurov [18], il n'y a pas d'azéotrope dans le système $SeOCl_2$ - $SnCl_4$ alors que l'étude de Nisel'son [19] montre que dans le système $POCl_3$ - $SnCl_4$, un azéotrope supérieur existe à 40 moles % $SnCl_4$, avec un point d'ébullition de 119,8°C ($POCl_3$: 105,3°C, $SnCl_4$: 114,1°C).

On doit tenir compte de ces données lors de la préparation des solutions de terres rares dans ces mélanges.

2.6.4. Propriétés physiques des mélanges $SeOCl_2$ - $SnCl_4$ et $POCl_3$ - $SnCl_4$ et des solutions de néodyme

Dans un dispositif laser à matériaux actif liquide, il faut faire circuler le liquide pour pouvoir maintenir la température constante dans la cavité optique. La connaissance de la viscosité, de la conductivité thermique et de la densité est tout aussi importante que celle de l'indice de réfraction pour la construction d'un tel dispositif.
Dans les tableaux ci-dessous sont réunies les données essentielles qu'on trouve dans la littérature.

Tableau 2.6. Viscosité et densité des solutions laser.[20]

Matériau	Viscosité (cp)	Densité (g/ml)
$SeOCl_2$	3.0	2,42*
$SeOCl_2$-0.3M Nd^{3+}-1.45M $SnCl_4$	27.0	
$SeOCl_2$-0.3M Nd^{3+}-0.45M $SnCl_4$	9.0	
$POCl_3$	1.01	1,645
$POCl_3$ avec 1% H_2O	1.09	
$POCl_3$-0.3M Nd^{3+}-1.33M $SnCl_4$	10.42	1.91
$POCl_3$-0.3M Nd^{3+}-1M $SnCl_4$	6.32	1.86

* Mesuré à 20°C, les autres mesures sont faites à 25°C.

Tableau 2.5. Indice de réfraction des solutions laser.[20]

Matériau	Indice de réfraction				Température
	0.5086 µm	0.6678 µm	0.7947 µm	1.083 µm	°C
$SeOCl_2$	1.6650	1.6418	1.6333	1.6244	22.9
$SeOCl_2$:$SnCl_4$ (25 : 5)	1.6788	1.6558	1.6472	1.6383	22.9
$SeOCl_2$:$SnCl_4$ (29.5:0.5)	1.6689	1.6438	1.6352	1.6263	22.5
Solution laser:0.3M Nd^{3+} $SeOCl_2$+$SnCl_4$	1.6908	1.6673	1.6585	1.6493	22.8
Solution laser:0.03M Nd^{3+} $SeOCl_2$+$SnCl_4$	1.6770	1.6539	1.6454	1.6364	22.7
$SnCl_4$	1.5185	1.5054	1.5003	1.4949	22.3
		0.6328 µm		1.06 µm	
Solution laser:0.3M Nd^{3+} $POCl_3$+$SnCl_4$		1.4879		1.4789	
Solution laser:0.03M Nd^{3+} $POCl_3$+$SnCl_4$		1.4873		1.4783	

3. PARTIE EXPERIMENTALE

3.1. Verrerie

Après emploi, la verrerie est traitée à froid pendant 12 heures avec NaOH à 20% pour décomposer la graisse silicone, les oxychlorures et $SnCl_4$, lavée à l'eau, traitée par ultrasons dans une solution de Déconex, rincée, traitée au mélange chromique puis lavée à l'eau, rincée à l'eau distillée et séchée pendant 24 heures à l'étuve à 120°C. Pour la verrerie neuve, on laisse de côté le traitement par NaOH.
L'appareillage doit être conçu de façon que la graisse silicone utilisable comme lubrifiant des connexions rodées et des robinets ne puisse pas être en contact avec du liquide.

3.2. Préparation des solutions

3.2.1. Produits de départ

a) $SeOCl_2$: ce composé est extrêmement toxique et corrosif, et se décompose au contact de l'humidité de l'air. On le distille une première fois sous 14 Torr à 90°C, puis une deuxième à 40°C sous 3.10^{-2} Torr; Le produit purifié est conservé dans des ampoules scellées.
Les opérations de transvasage se font sous courant d'azote ou dans la boîte à gants sous atmosphère exempte d'humidité.

b) $POCl_3$: la purification s'effectue par deux distillations sur colonne Vigreux à pression ordinaire sous courant d'azote (P.E. = 105,3°C). Signalons que Lewis et Sowerby [21] préconisent de purifier le $POCl_3$ par chauffage à reflux sur du sodium, alors qu'une telle opération peut conduire à une réaction explosive.

c) $SnCl_4$ (P.E. = 114,1°C): purification par double distillation sous azote à la pression atmosphérique sur colonne Vigreux.

d) $ZrCl_4$ est sublimé à 300-350°C sous courant d'hydrogène dans un tube de verre horizontal.

e) oxydes de terres rares: on utilise les produits à 99,99% du commerce et on les sèche sous vide à 300°C.

f) chlorures anhydres de terres rares: les chlorures de terres rares, rigoureusement anhydres, ont été préparés à partir des chlorures hydratés par séchage à 300°C sous courant de HCl gazeux, selon la méthode proposée par Brauer [22]. La méthode de déshydratation en présence de NH_4Cl, proposée par Taylor et Carter [23], améliorée par Carrard [24], se révèle inutilisable pour nos besoins. Le produit contient toujours des traces de NH_4Cl qui ont un effet néfaste sur la fluorescence des terres rares: *"quenching"*.

g) trifluoroacétate de terres rares: on traite l'oxyde Ln_2O_3, employé en faible excès, par CF_3COOH environ 50%, filtre et évapore la solution sous vide dans un évaporateur rotatif, sèche sous vide à 80°C, broye et sèche une deuxième fois. Le produit ainsi obtenu est anhydre (contrôle I.R.).

h) autres trifluoroacétates: les composés du baryum, calcium et d'autres éléments ont été préparés pour attaquer des carbonates ou des oxydes.

3.2.2. Technique de dissolution

Toutes les opérations de pesées, de filtrage et de transvasage sont effectuées dans la boîte à gants. Seule la dissolution, qui exige agitation et chauffage, est faite à l'extérieur, dans l'appareil illustré par la fig. 3.1.

3.2.3. Préparation des solutions à base de $SeOCl_2$

Selon les indications de la littérature, on dissout les chlorures ou les oxydes dans un mélange de proportion donnée de $SeOCl_2$ + $SnCl_4$, puis on distille sous vide environ 1/3 du liquide dans le but d'éliminer HCl (formé par hydrolyse causée par les traces de H_2O) et pour dégazer la solution.

En raison de la grande différence de tension de vapeur, c'est essentiellement $SnCl_4$ qui distille dans ces conditions. La concentration en terres rares est ajustée par adjonction de $SeOCl_2$ et $SnCl_4$ purs.
Cette méthode a l'inconvénient de ne pas donner des solutions de concentration définie en $SnCl_4$.
Nous avons évité la distillation en utilisant des produits de départ exempts d'humidité.

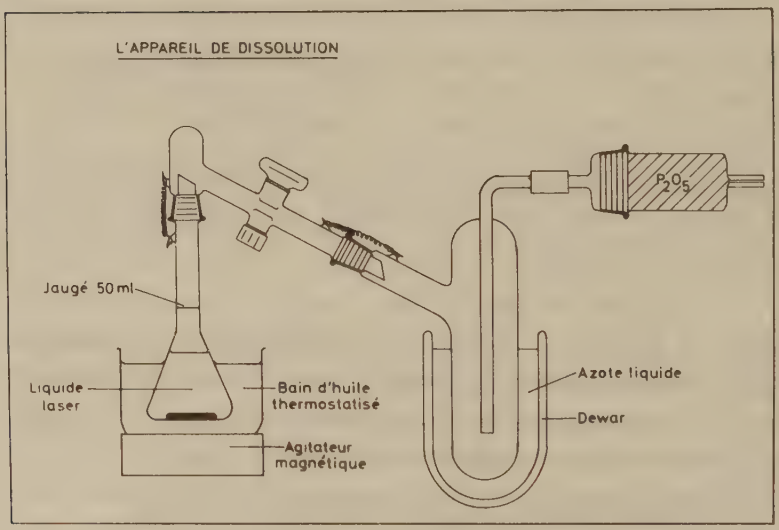


Figure 3.1. Appareil de dissolution.

3.2.4. Préparation de solutions dans $POCl_3$

La préparation des chlorures de terres rares exempts d'eau est fastidieuse et délicate. D'autre part, la dissolution des oxydes de ces éléments dans $POCl_3$ + $SnCl_4$ est très lente; l'adjonction d'eau, préconisée par certains auteurs [14] pour faciliter la dissolution, est à rejeter suite à la formation d'hydrogène-acide difficilement éliminable.
La méthode de Schimitschek et Trias [15] s'est avérée d'une très grande commodité; toutefois, à l'encontre de ces auteurs, nous évitons toute distillation lors de l'élimination du CF_3COCl. La réaction entre les trifluoroacétates et $POCl_3$ commence à 60°C; on évite de chauffer le bain d'huile à plus de 100°C. Dans ces conditions, la réaction dure environ 2 heures; au bout de ce laps de temps, la solution est complètement dégazée. Les vapeurs de $POCl_3$ et $SnCl_4$ sont condensées dans la partie supérieure du jaugé et ne passent pas dans la trappe à azote liquide. Ensuite, on ferme le robinet et introduit le ballon jaugé dans la boîte à gants sous atmosphère exempte d'humidité. Lors du remplissage du ballon jaugé avec la solution stock $POCl_3$, on amène l'agitateur magnétique avec un aimant dans le col et rince.

3.3. Méthodes analytiques

3.3.1. Contrôle de concentration de Nd^{3+} par l'absorption spectrophotométrique

Le spectre d'absorption de Nd^{3+} présente plusieurs bandes étroites qui se répartissent dans tout le domaine visible et proche-infrarouge.
Pour l'analyse, nous avons utilisé les maximums des bandes d'absorption suivantes:

$SeOCl_2$: 524 nm, 582,8 nm et 747,5 nm
$POCl_3$: 580,5 nm, 747 nm, 800 nm et 735 nm

Nous avons vérifié que la loi de Lambert-Beer

$$A = K_\lambda . c . l$$

A : absorbance
K_λ : coefficient d'absorption molaire [$cm^{-1}.l.mol.^{-1}$] pour λ donné
c : concentration [$mol.l^{-1}$]
l : largeur de la cuve d'absorption [cm]

est valable dans un large domaine de concentration de Nd^{3+} et indépendant des variations de concentration de $SnCl_4$ si la solution en contient un excès suffisant.
Les figures 3.2. et 3.3. montrent les courbes d'absorbance en fonction de concentration de Nd^{3+} dans $SeOCl_2$ + $SnCl_4$ et $POCl_3$ + $SnCl_4$, respectivement pour des concentrations faibles et moyennes. Les mesures sont effectuées en utilisant $SeOCl_2$ et $POCl_3$ purs comme solutions de comparaison.

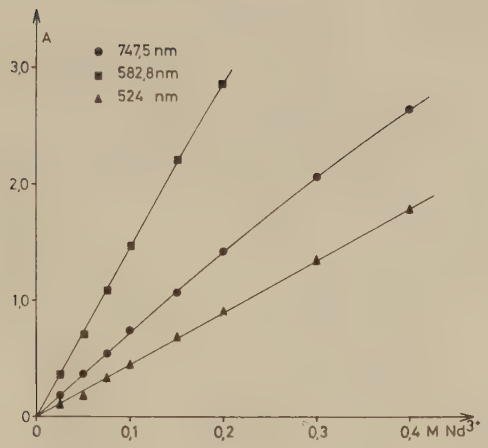


Figure 3.2. Courbes d'étalonnage de l'absorbance de Nd^{3+} en fonction de la concentration, milieu $SnCl_4$ - $SeOCl_2$

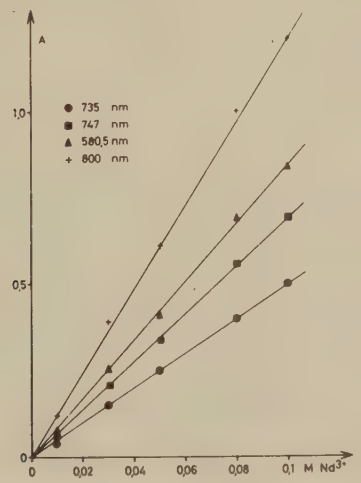
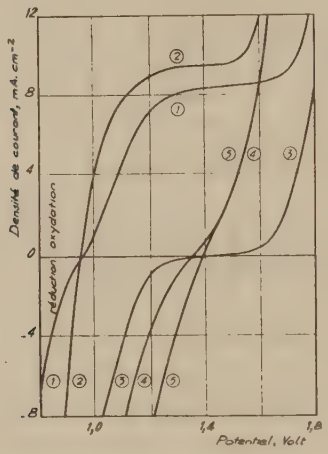


Figure 3.3. Courbes d'étalonnage de l'absorbance de Nd^{3+} en fonction de la concentration, milieu $SnCl_4$ - $POCl_3$

3.3.2. Détermination de la concentration de $SnCl_4$ par titrage potentiométrique.

Devynck et Trémillon [25] on déterminé les courbes d'intensité-potentiel de solution de SO_3 (acide de Lewis), et de pyridine (base de Lewis) dans $SeOCl_2$ en présence et en absence de Cl_2, en utilisant Pt poli ou platiné comme électrodes indicatrices et Pt/KCl 0.1 M dans $SeOCl_2$ comme électrodes de référence. La figure 3.4. montre ses résultats :



1) Pyridine dans $SeOCl_2$ saturé de Cl_2, Pt poli.
2) idem, Pt platiné.
3) SO_3 dans $SeOCl_2$ saturé de Cl_2, Pt poli.
4) idem, Pt platiné.
5) SO_3 dans $SeOCl_2$, Pt poli.

Figure 3.4. Courbes d'intensité-potentiel en milieu $SeOCl_2$, selon Devynck et Trémillon [25]

On en conclut que la différence de potentiel entre le milieu acide et le milieu basique dans $SeOCl_2$ est de l'ordre de 400mV à courant nul, pour le système d'électrodes indiqué.C'est une différence suffisante pour pouvoir effectuer un dosage potentiométrique d'acide de Lewis par la pyridine. L'utilisation des électrodes Pt poli est plus commode et elle nécessite moins de soin que celle de Pt platiné.

a) Dosage de $SnCl_4$ dans $SeOCl_4$.

Nous utilisons le matériel conventionnel de Metrohm pour le titrage potentiométrique, soit un récipient EA 875.20 fermé hermétiquement par des bouchons et deux robinets pour le rinçage à l'azote. Toutes les opérations de transvasage et d'adjonction de réactif dans $SeOCl_2$ doivent être effectuées dans la boîte à gants. Les électrodes Pt poli sont de type EA 202. Le pont KCl 0.1 M dans $SeOCl_2$ est confectionné dans un tube de verre à l'extrémité capillaire bouchée par un fil d'amiante. La différence de potentiel entre les électrodes est enregistrée, avec un potentiographe E 536, en fonction du volume de pyridine ajouté. La figure 3.5. montre une courbe de titrage.

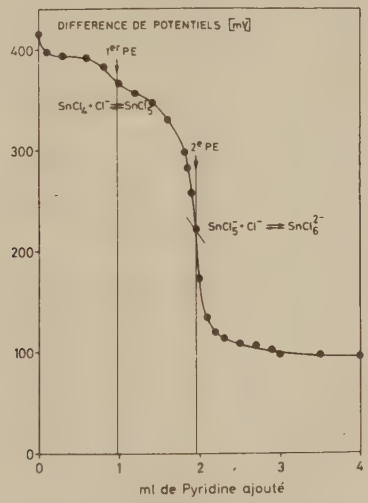


Figure 3.5. Courbe de titrage potentiométrique à courant nul de $SnCl_4$ par la pyridine dans $SeOCl_2$, avec des électrodes Pt poli et Pt/KCl 0.1 M.

La solution de pyridine dans $SeOCl_2$ est constituée de :

$$C_6H_5N + SeOCl_2 \longrightarrow C_6H_5N.SeOCl^+ + Cl^- \qquad (46)$$

Cette solution "basique" réagit avec la solution "acide" de $SnCl_4$ contenant $SnCl_5^-$ et $SnCl_6^{2-}$ ainsi que $SeOCl^+$. On observe principalement le saut correspondant à l'étape $SnCl_6^{2-}$.

b) dosage de $SnCl_4$ dans $POCl_3$.

Gutmann et Mairinger [26] ont établi une méthode de titrage potentiométrique de différents couples acide-base de Lewis dans $POCl_3$, et observent les meilleurs résultats avec le couple d'électrodes Mo// Mo/Et_4NCl 0.1 M. Nous avons utilisé le même appareillage de titrage potentiométrique Metrohm que ci-dessus. La figure 3.6. montre les courbes de titrage de $SnCl_4$ par la pyridine et par Et_4NCl.

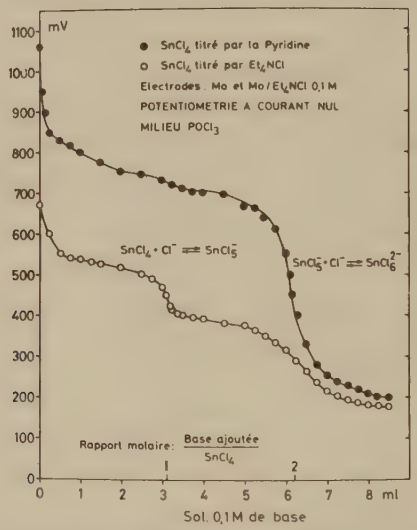


Figure 3.6. Courbe de titrage potentiométrique de $SnCl_4$ par des solutions 0.1 M de pyridine et de Et_4NCl dans $POCl_3$

En milieu $POCl_3$, les substances Et_4NCl et pyridine se comportent comme des bases fortes (donneur de Cl^-),

$$Et_4NCl \longrightarrow Et_4N^+ + Cl^- \qquad (47)$$

$$C_5H_5N + POCl_3 \longrightarrow C_5H_5N.POCl_2^+ + Cl^- \qquad (48)$$

Nous constatons que les sauts de potentiel correspondant aux formations de $SnCl_5^-$ et $SnCl_6^{2-}$ sont nettement observables avec le titrage par Et_4NCl, tandis qu'avec la pyridine, seul le deuxième saut est distinct.

La présence de terres rares (par exemple Nd^{3+}) change sensiblement l'allure de la courbe de titrage, comme montre la figure 3.7., mais permet néanmoins le dosage de $SnCl_4$ total.

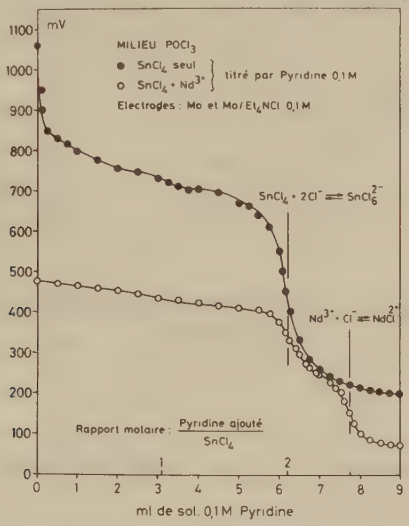


Figure 3.7. Courbes de titrage potentiométrique de $SnCl_4$ par la pyridine en présence et en absence de Nd^{3+}, dans le milieu $POCl_3$.

Nous observons un saut de potentiel correspondant à la quantité de Nd^{3+} dans la solution.

3.3.3. Dosage de $SnCl_4$ par titrage conductométrique

L' oxychlorure de phosphore et le chlorure d'étain (IV) purs possèdent chacun une très faible conductivité, respectivement $1{,}6.10^{-6}$ et 2.10^{-8} $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ à 20°C. Collier [27] a déterminé un maximum de conductivité de $9.10^{-3}\Omega^{-1}.cm^{-1}$ dans le mélange $SnCl_4$ - $POCl_3$ pour une concentration de 6% en moles de $SnCl_4$ (fig.3.8). Le titrage conductimétrique de $SnCl_4$ dans le milieu $POCl_3$ par la pyridine est proposé par Gutmann [28], mais la précision est moins bonne que par le titrage potentiométrique.

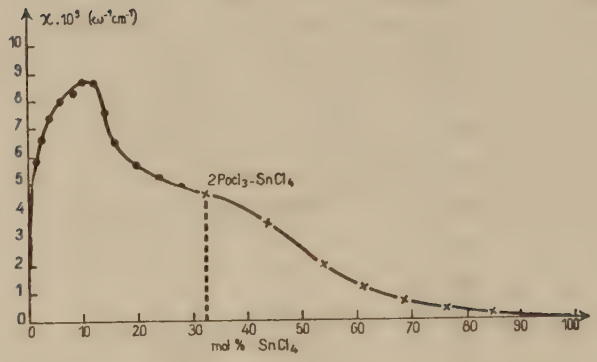


Figure 3.8. Conductivité spécifique du mélange $SnCl_4$ - $POCl_3$ à 60°C [27].

3.3.4. Méthode de contrôle par spectrophotométrie I.R.

a) Contrôle de présence de gaz CF_3COCl.

Comme nous avons déjà discuté dans la partie théorique, la dissolution de sels trifluoroacétate de terres rares dans le mélange $SnCl_4$ - $POCl_3$ produit un composé volatil, CF_3COCl (P.E. = -18°C). Le spectre I.R. caractéristique de ce composé gazeux nous permet de contrôler la fin de la réaction entre les trifluoroacétates de terres rares et $POCl_3$ et le dégazage complet des solutions. (Figure 3.9.)

b) Contrôle de la présence de $P_2O_3Cl_4$ dans la solution.

La figure 3.10. met en évidence la présence dans la solution Nd^{3+} - $SnCl_4$ - $POCl_3$, d'un nouveau pic d'absorption à 966 cm^{-1} dû à la vibration P-O-P du composé $P_2O_3Cl_4$, et identifié d'après le spectre I.R. donné par la littérature [29].

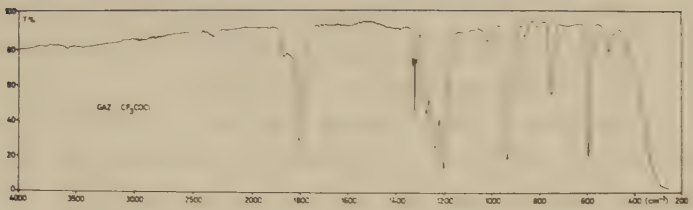


Figure 3.9. Spectre I.R. du gaz CF_3COCl, cuve de 10 cm, fenêtres KBr, pression 50 Torr.

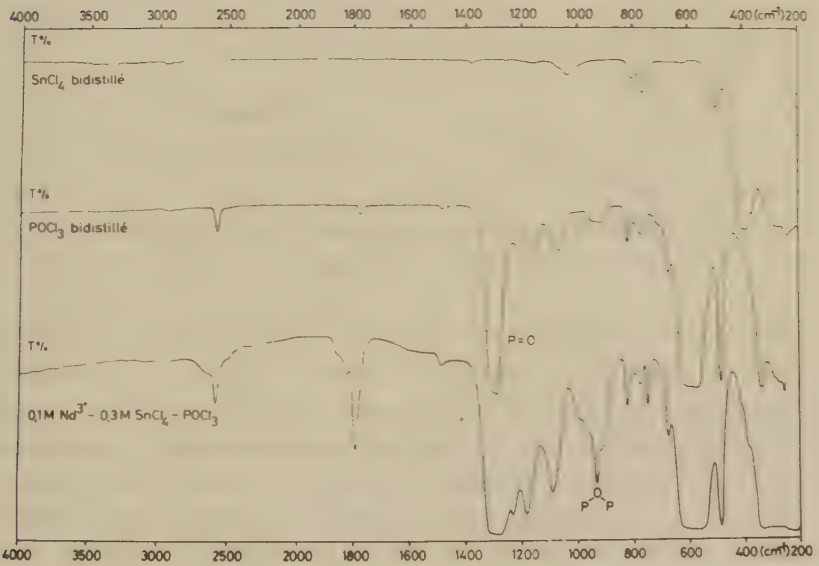


Figure 3.10. Spectres d'absorption I.R. de $SnCl_4$ pur, $POCl_3$ pur et du mélange Nd^{3+} - $SnCl_4$ - $POCl_3$.

c) Contrôle de traces d'eau

Les composés $SeOCl_2$, $POCl_3$ et $SnCl_4$ n'absorbent pas dans le domaine 4000 - 2500 cm^{-1}. L'absorbance en fonction de la quantité d'eau (exprimée en ppm) ajoutée à $POCl_3$ est représentée dans la figure 3.11. (voir Samelson et Kocher [20]).
$POCl_3$ réagit avec H_2O en donnant des dérivés contenant des groupes OH qui possèdent une vibration I.R. dans le domaine indiqué ci-dessus.

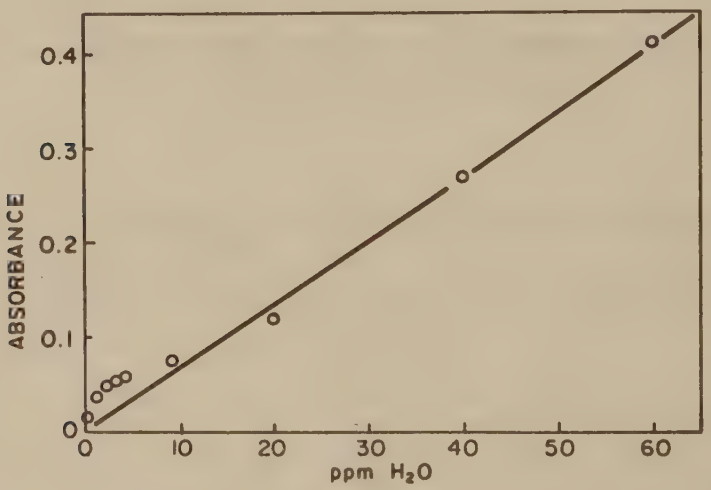


Figure 3.11. Courbe de calibrage de la contamination d'eau dans $POCl_3$. Cuve 1 cm, [20]

La figure 3.12. montre les spectres d'absorption I.R. pour différentes quantités d'eau (en ppm) ajoutées à $POCl_3$. Les spectres sont mesurés à travers la cuve de fluorescence en quartz Infrasil, qui est transparente dans le domaine 4000 - 2000 cm^{-1}.

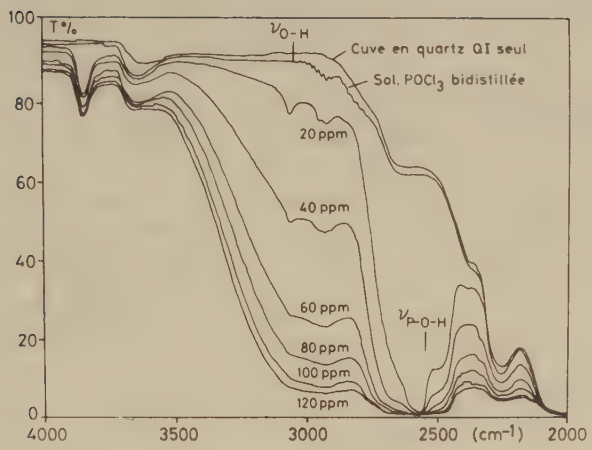


Figure 3.12. Spectres d'absorption I.R. de $POCl_3$ pour diverses quantités (ppm) d'eau, cuve en quartz, 1 cm.

3.4. Mesures spectrales

3.4.1. Spectres d'absorption

Les solvants $SeOCl_2$ et $POCl_3$ possèdent une très forte absorption dans l'U.V. jusqu'à 400 et 300 nm, respectivement. Nous avons donc établi les spectres d'absorption de solutions de terres rares à partir de ces limites.

De 300 - 800 nm, les mesures sont effectuées à l'aide du spectrophomètre à double faisceaux Beckmann, modèle ACTA V. Le domaine de 800 - 2500 nm est couvert par le spectrophotomètre enregistreur à double faisceaux Zeiss, modèle DMR 21, équipé d'un photodétecteur PbS, et d'un monochromateur à prisme M4QIII. On a utilisé des cuves en quartz, qualité Spectrosil, de 1 cm d'épaisseur. Les figures 3.13. et 3.14. montrent les spectres d'absorption de Nd^{3+} dans $SeOCl_2$ et dans $POCl_3$ avec $SnCl_4$ (solutions 0.03 M Nd^{3+} et 0.3 M $SnCl_4$). L'interprétation des spectres d'absorption sera discutée plus loin (voir chapitre 4.).

Nous avons employé pour l'établissement des spectres d'absorption, des solutions diluées (0.03 M) afin d'avoir une meilleure séparation des bandes. La vitesse de balayage est de 0.2 nm/s. Les spectrophotomètres sont à fentes automatiques ce qui assure une très bonne résolution spectrale sur l'ensemble du domaine.

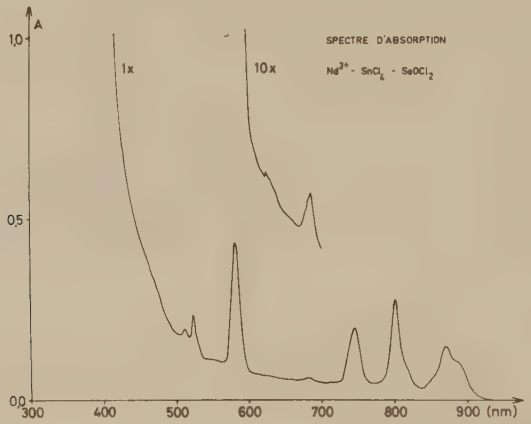


Figure 3.13. Spectre d'absorption de Nd^{3+} dans le mélange $SeOCl_2$ - $SnCl_4$ (solution 0.03 M de Nd^{3+}).

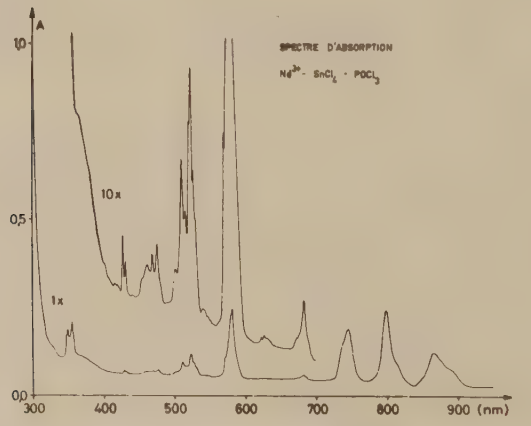


Figure 3.14. Spectre d'absorption de Nd^{3+} dans le mélange $POCl_3$ - $SnCl_4$ (solution 0.03 M de Nd^{3+}).

3.4.2. Calibrage, courbe de réponse de divers composants optiques, correction spectrale

L'étude spectroscopique des solutions de néodyme exige une instrumentation capable de travailler dans un domaine spectral étendu de 300 nm à 2500 nm. Malheureusement, il n'existe pas encore de monochromateur à transmission linéaire, ni de détecteurs assez sensibles capables de couvrir tout ce domaine spectral; les thermopiles ont une sensibilité insuffisante et un temps de réponse très lent. [30]
Le tableau 3.1. donne différents types de détecteurs couvrant le domaine 300 - 2500 nm, ainsi que leurs caractéristiques principales.

Tableau 3.1. Caractéristiques de différents photodétecteurs travaillant dans le domaine 300 - 2500 nm.

Détecteur	Réponse spectrale	$\lambda_{max.}$ [µ]	Temps de réponse	Réponse max.	Marque
Photomultiplicateur Ag-O-Cs(S1)	VIS-1.18 µ	0.8	2,5 ns	660 A/W sortie anode	RCA, PHILIPS
PbS (61 SV)	VIS-3.0 µ	2.2	100 µs	8.10^4 V/W	MULLARD
Pyroélectrique (P5-00)	VIS-100 µ	10.6	500 ps	7.10^3 V/W	MOLECTRON
Thermopile (FT-1)	VIS-IR	linéaire	5 ms	4 V/W	HILGER-SCHWARZ
Thermopile (E-6)	VIS-IR	linéaire	1 s	10^{-1} V/W	EPPLEY

D'autre part, la transmission des monochromateurs varie dans une certaine mesure avec la longueur d'onde. Etant donné que le couple monochromateur- détecteur est toujours utilisé ensemble, nous avons donc établi la courbe de correction globale de deux éléments. Pour cela, nous avons à notre disposition une source de lumière calibrée, lampe tungstène type W1GGV11i numéro E229 (Philips), dont l'énergie radiante est connue avec précision à chaque longueur d'onde (voir figure 3.15.). Il suffit d'enregistrer le spectre de la lampe étalon à travers le couple monochromateur-détecteur à étalonner et de le comparer avec le spectre réel de la lampe. La courbe de réponse du couple monochromateur-détecteur est obtenue point par point en calculant le rapport de signal reçu à travers l'ensemble et de l'énergie radiante de la lampe pour les diverses longueurs d'onde données. La figure 3.16. montre les résultats obtenus.

Courbe 1 : Monochromateur à réseau M 20 (Zeiss), focale 330 mm, équipé d'un réseau de 30X32 mm, comportant 600 traits par mm et blasé à 5000 Å (transmission 42 %) avec une largeur de fente de 1 mm (résolution 5nm/mm de fente). Le photomultiplicateur est de type 1P28 (RCA) ayant une réponse spectrale du type S-5. Le courant du photomultiplicateur est enregistré par l'intermédiaire de la tension apparaissant aux bornes d'une résistance de charge, amplifié par un voltmètre à miroir PMQ II (Zeiss). La lampe-étalon est utilisée à la température de couleur de 2400 K. Pour cela, il faut alimenter la lampe avec un courant continu stabilisé de 5,99 A.
Pour la mesure exacte de l'ampérage, (donc de la température de couleur de la lampe), nous avons utilisé un shunt Siemens MO 1700-V 5100 de 10 A, 300 mV (impédance = 0,03 Ω, classe 0.5) connecté en série avec la lampe et nous avons mesuré la chute de tension aux bornes du shunt à l'aide d'un voltmètre digital Keithley, modèle 160B.

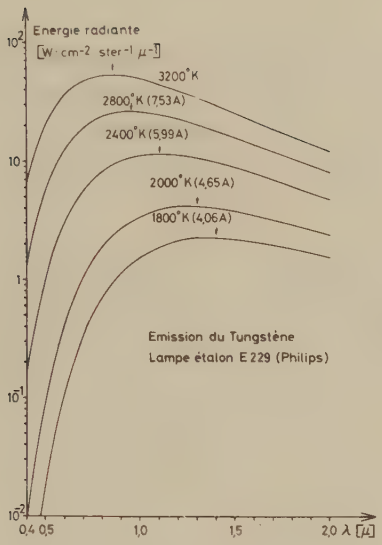


Figure 3.15. Energie radiante de la lampe étalon de Tungstène No 229 (Philips).

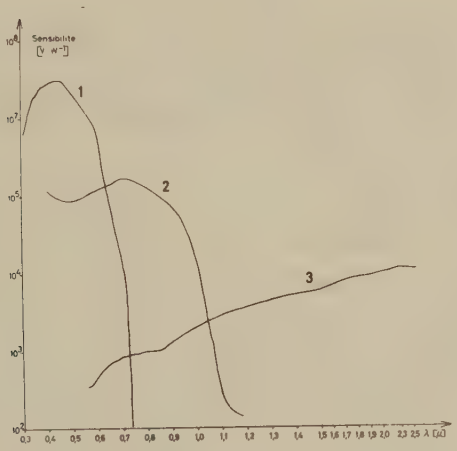


Figure 3.16. Courbes de réponse de divers couples monochromateur-détecteur.: 1. M20 + 1P28; 2. SPEX + 150CVP; 3. M4GII + PbS

Pour un courant de 5,99 A, il faut avoir une chute de tension aux bornes du shunt de 179.7 mV. La lampe est disposée directement en face de l'entrée du monochromateur muni d'un tube rallonge de 10 cm pour éliminer la lumière ambiante diffusée.

Courbe 2 : Monochromateur à réseau Crerny-Turner (Spex), 500 mm de focale, muni d'un réseau 50X50 mm, comportant 1200 traits par mm et blazé à 7500 Å (70% de transmission) avec une largeur de fente de 40 µm d'entrée et de sortie (résolution de 0.25 Å) . Le photomultiplicateur est du type 150 CVP (Philips) ayant une réponse spectrale S-1, refroidi à -80°C par courant N_2 froid, et travaillant à -1800 V (alimentation de haut voltage Keithley, modèle 244). Le courant anodique du photomultiplicateur est déchargé à travers l'impédance d'entrée 50 Ω du préamplificateur Ortec 9301, amplifié par l'amplificateur 9302 et compté par le compteur de photons Log/Lin Ratemeter 9349. Le spectre est enregistré par un enregistreur XY (Houston Instrument).

Courbe 3 : Monochromateur à prisme M4GII (Zeiss) de fente d'entrée 1 mm (résolution 90 nm/mm de fente) avec le photoconducteur PbS (Zeiss) couvrant le domaine 500-2500 nm.

3.4.3. Spectre d'émission

Pour la détermination des spectres d'émission de substances ou de solutions fluorescentes, on les irradie avec de la lumière d'un domaine spectral approprié et établit le spectre de la lumière émise.
L'excitation peut être effectuée par un laser, de préférence à longueur d'onde variable (laser à colorants), par la lampe xénon en utilisant soit un filtre coupant les domaines spectraux gênants, soit un monochromateur fixant la longueur d'onde désirée.

Ordinairement, on emploie pour l'excitation, le domaine spectral donnant le maximum de fluorescence; la plus grande sensibilité est obtenue si l'excitation couvre toutes les bandes d'absorption.
Le schéma de disposition des divers composants optiques est représenté dans la figure 3.17.
Le trajet du faisceau lumineux est reproduit sur la figure 3.18. Le rayonnement d'excitation qui émerge du premier monochromateur M1 est dévié dans l'élément optique intermédiaire Z, par un miroir plan S1; un miroir concave S2 l'envoie dans la cuve K qui contient la solution fluorescente. Le rayonnement de fluorescence sort à travers le fond poli de la cuve: il est décomposé spectralement dans le deuxième monochromateur M2 et envoyé vers le récepteur photo-électrique. Le volume éclairé dans la cuve présente une section d'environ 30 mm^2 perpendiculairement à l'axe du faisceau incident. L'avantage de ce dispositif est la possibilité de travailler sur le même banc optique.
On enregistre le spectre d'émission, pour une excitation donnée, avec un enregistreur à compensation (X-Y recorder, Houston Instrument, avec base de temps). La variation de la longueur d'onde et l'avance de la plume de l'enregistreur étant assurées par des moteurs synchrones, il est possible d'établir une coordination entre la longueur d'onde et le point d'enregistrement.

Exemple d'un spectre d'émission à faible résolution.

Le figure 3.19. montre le spectre d'émission d'une solution de 0.3 M Nd^{3+}, 0.6 M $SnCl_4$ dans $SeOCl_2$. Le spectre a été obtenu en excitant directement la cuve de fluorescence par la lampe au xénon LX501 munie d'un filtre bleu coupant les rayonnements proche-infrarouges, domaine d'émission de néodyme.

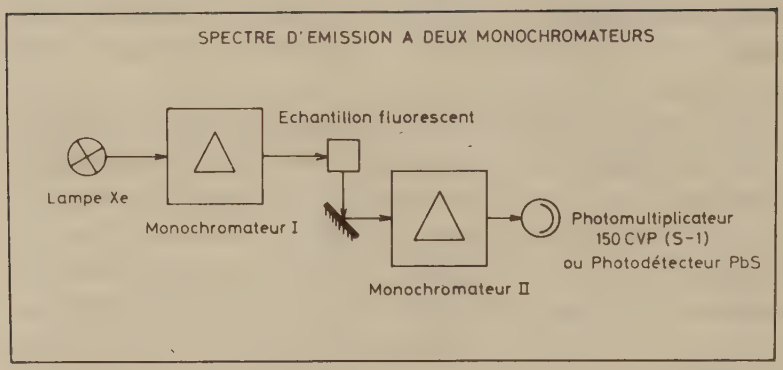


Figure 3.17. Schéma du spectrofluorimètre à deux monochromateurs

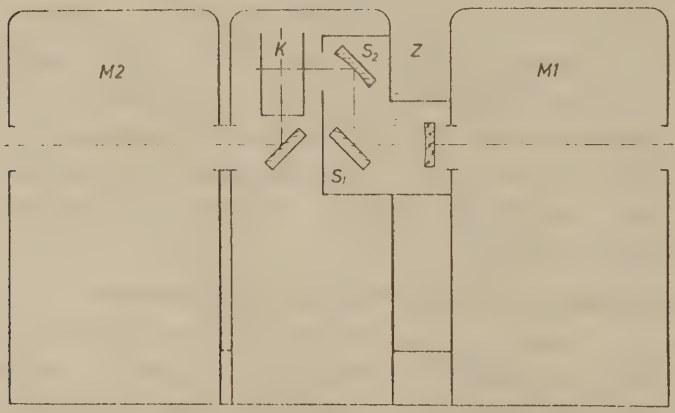


Figure 3.18. Disposition de mesure pour l'excitation et la mesure de la fluorescence (Spectrofluorimètre Zeiss, coupe schématique verticale).

La lumière émise par Nd^{3+} est décomposée à travers le monochromateur M4GII, de fente 0.1 mm (pouvoir de résolution égal à 7 nm à 900 nm). La détection de la lumière est effectuée par le photoconducteur PbS, avec l'appareil indicateur PMQII, amplification 8/10/I/A. Le signal de sortie est enregistré avec un enregistreur X-Y avec base de temps (25 s/cm). Le spectre d'émission ainsi obtenu doit être corrigé en raison de la réponse non linéaire du couple monochromateur M4GII + détecteur PbS. Une correction spectrale point par point est possible en utilisant la courbe de réponse du système (figure 3.16.) et en fixant la réponse comme égale à 1 à 1052 nm. On constate qu'il faut augmenter les intensités relatives pour les longueurs d'onde plus petites que 1052 nm et diminuer celles pour les longueurs d'onde plus grandes.

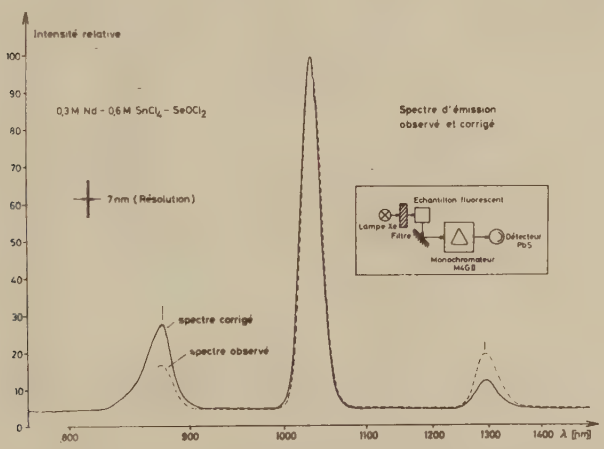


Figure 3.19. Spectre d'émission de 0.3 M Nd^{3+} - 0.6 M $SnCl_4$ dans $SeOCl_2$.

Exemple d'un spectre d'émission à résolution élevée.

La faible sensibilité de la photorésistance PbS ne permet pas des mesures de spectre d'émission à haute résolution. Pour obtenir de tels spectres, on effectue l'excitation avec un faisceau monochromatique (faible bande passante) et on doit fermer le plus possible la fente du monochromateur d'émission. Comme détecteur, il faut alors utiliser un photomultiplicateur très sensible; malheureusement, ces détecteurs ne sont plus utilisables au-delà de 1100 nm.
La figure 3.20. montre les spectres d'émission de Nd^{3+} dans $SeOCl_2$ et $POCl_3$ dans le domaine de 800-1100 nm enregistrés avec le photomultiplicateur 150 CVP (réponse spectrale S-1). Le niveau 120 de l'intensité relative correspond au maximum d'émission de l'étalon de fluorescence F53 (Zeiss) pour les mêmes conditions de fentes et d'amplification ($\lambda_{exc.}$ = 365 nm, $\lambda_{émis.}$ = 530 nm).

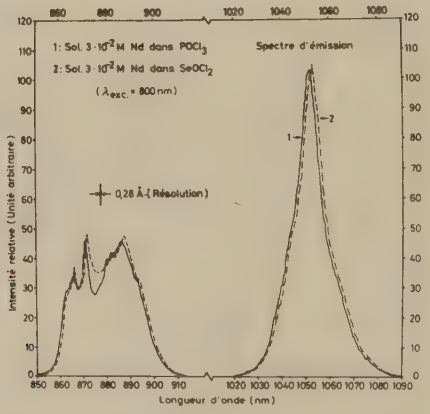


Figure 3.20 Spectres d'émission de Nd^{3+} dans $SeOCl_2$ et $POCl_3$ pour la région spectrale de 800-1100 nm. disposition à deux monochromateurs avec photomultiplicateur 150 CVP (réponse spectrale S-1).
$\lambda_{exc.}$ = 800 nm, fente du monochromateur d'excitation M4GII ouverte à 2 mm, fentes du monochromateur d'émission SPEX ouvertes à 200 µ.

3.4.4. Spectres d'excitation

Par "spectre d'excitation", on entend la dépendance de l'intensité d'une bande de fluorescence en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente. On utilise le même dispositif que pour les spectres d'émission (voir figure 3.17.), mais maintient le monochromateur II au maximum de la bande de fluorescence considérée; le balayage par le monochromateur I est synchronisé avec l'enregistreur. La source d'excitation doit être assez puissante et posséder un spectre d'émission le plus plat possible dans le domaine spectral à étudier. Malheureusement, on ne connait pas une telle source actuellement; ainsi devons-nous nous contenter de la lampe au xénon (type Osram XBO 450W) dont le spectre d'émission est plus ou moins régulier dans le domaine 400-650 nm (voir figure 3.21.) et d'une lampe halogène (tungstène quartz-halogène 100 W - 12 V) pour le domaine de 600-1000 nm (voir figure 3.22.).

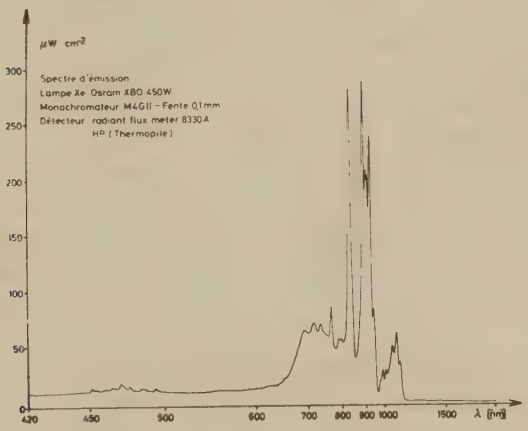


Figure 3.21. Spectre d'émission de la lampe au xénon.

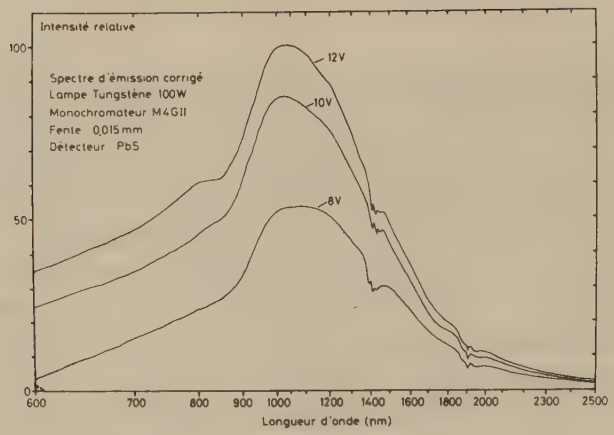


Figure 3.22. Spectre d'émission de la lampe de tungstène

Les figures 3.23., 3.24. et 3.25. montrent des spectres d'excitation d'une solution 0.3 M Nd^{3+} - 0.6 M $SnCl_4$ - $POCl_3$ obtenus par excitation respective avec des lampes Xe et tungstène. Les spectres d'excitation sont semblables aux spectres d'absorption (voir figure 3.14.); les "bandes" sont les domaines de "pompage optique" du néodyme (III).

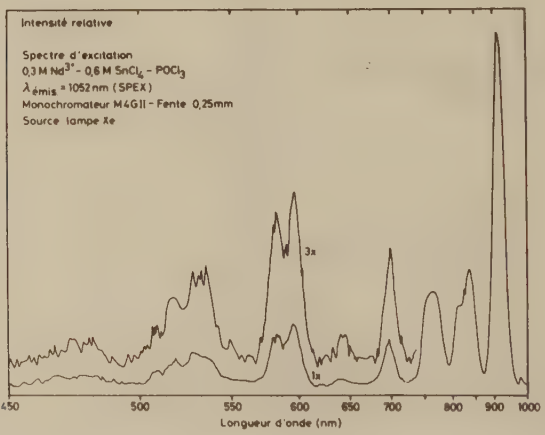


Figure 3.23. Spectre d'excitation de Nd^{3+} dans $POCl_3$
Lampe Xe, $\lambda_{émis.}$ = 1052 nm.

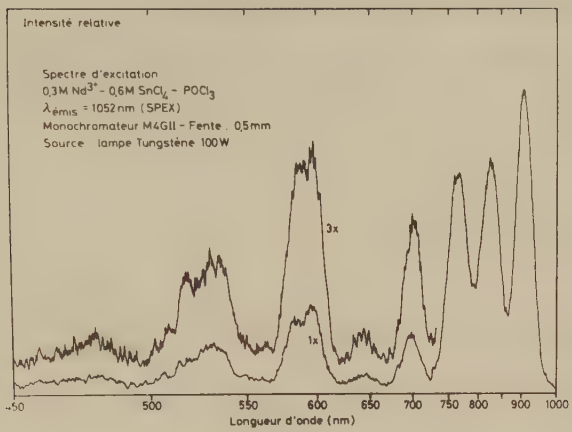


Figure 3.24. Spectre d'excitation de Nd^{3+} dans $POCl_3$. Lampe tungstène. $\lambda_{émis.}$ = 1052 nm.

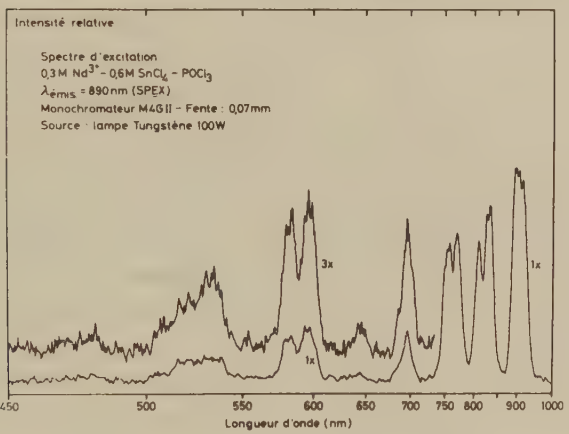


Figure 3.25. Spectre d'excitation de Nd^{3+} dans $POCl_3$. Lampe tungstène. $\lambda_{émis.}$ = 890 nm.

3.4.5. Détermination du rendement quantique

Le rendement quantique d'un composé fluorescent est défini comme le rapport du nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés :

$$\Phi = \frac{\text{nombre de photons émis}}{\text{nombre de photons absorbés}} = \frac{\Sigma^{r}_{A_i}}{\Sigma^{r}_{A_i} + \Sigma^{nr}_{A_i}} \qquad (49)$$

$\Sigma^{r}_{A_i}$: Probabilités de transitions radiatives.

$\Sigma^{nr}_{A_i}$: Probabilités de transitions non-radiatives.

Le rendement quantique sera égal à 1 s'il n'y a pas de transitions non radiatives.

La détermination du rendement quantique absolu est difficilement réalisable. La mesure de nombre de photons absorbés par unité de volume exposé est possible; par contre, il est extrêmement difficile et fastidieux de déterminer avec précision le nombre de photons émis, la substance fluorescant dans toutes les directions. Différentes techniques ont été proposées pour contourner le problème [31] : l'utilisation d'un écran diffuseur de MgO comme référence à la place de l'échantillon, l'utilisation d'une solution diffusante, comparaison de spectres de fluorescence avec un standard de fluorescence dont le rendement quantique est connu, etc...

Pour notre cas, nous ne cherchons pas en premier lieu la valeur absolue du rendement quantique, mais plutôt sa variation en fonction de différents paramètres; la méthode de comparaison est donc tout à fait acceptable. Lorsque l'excitation se fait par de la lumière monochromatique et que l'on compare la fluorescence d'une solution inconnue avec celle d'un étalon, l'équation suivante est applicable : [32]

$$\Phi_i = \Phi_s \cdot \frac{n_i}{n_s} \cdot \frac{F_i}{F_s} \cdot \frac{A_s}{A_i} \qquad (50)$$

Φ_i, Φ_s : Rendements quantiques de la substance inconnue et du standard

n_i, n_s : Indices de réfraction

A_i, A_s : Absorbances aux longueurs d'onde d'excitation

F_i, F_s : Intégrales de l'intensité de fluorescence indiquée en quanta/unité de longueur d'onde

Remarque:

L'équation (50) est valable si le nombre de photons incidents atteignant la solution inconnue est égal à celui qui arrive sur le standard. Il faut effectuer les mesures dans des conditions expérimentales réalisant ces exigences (adaption des fentes de sortie du monochromateur I au spectre d'émission de la source), on peut éviter cette correction en utilisant la formule (51) :

$$\Phi_i = \Phi_s \cdot \frac{n_i^2}{n_s^2} \cdot \frac{F_i}{F_s} \cdot \frac{A_s}{A_i} \cdot \frac{I(\lambda_s)}{I(\lambda_i)} \qquad (51)$$

Dans cette équation, $I(\lambda)$ est l'intensité de la lumière d'excitation à la longueur d'onde λ.
Si l'on dispose d'un standard de même nature et de composition analogue à l'échantillon, la correction d'indice de réfraction et d'intensité d'excitation devient superflue. De plus, les corrections de réponse spectrale des composants optiques ne sont plus nécessaires car on travaille dans le même domaine spectral. La formule (51) se simplifie.

$$\Phi_i = \Phi_s \cdot \frac{F_i}{F_s} \cdot \frac{A_s}{A_i} \qquad (52)$$

Dans notre cas, une solution de 0.2 M Nd^{3+} dans $POCl_3/ZrCl_4$, préparée selon Schimitchek et Trias [33], scellée dans une cuvette de fluorescence, peut servir de "standard analogue".

Ces auteurs ont déterminé le rendement quantique de cette solution par deux techniques différentes, et ont donné le résultat suivant : le rendement quantique global (pour l'ensemble de l'émission à 0,9 μ et 1,05 μ) est de 46 % pour une excitation à 5200 Å, 51 % à 5800 Å, 51 % à 6800 Å et 48 % à 7450 Å. Le rendement quantique moyen est, indépendemment de la longueur d'onde, égal à 49 % ± 5 %, celui de la bande 1,05 μ est obtenu en multipliant le rendement global par la fraction d'intensité de cette bande ($R_{1.05}$ = 0.52, $R_{0.9}$ = 0.39, et $R_{1.3}$ = 0.09) soit 26 %.
Pour des mesures de rendement quantique de la bande 1,05 μ des solutions inconnues, on effectue des spectres d'émission et d'absorption de l'échantillon et du standard, puis on applique la formule (52) en utilisant Φ_s = 26 %.

3.5. Détermination de temps de fluorescence

Pour mesurer le temps de fluorescence de solutions de Nd^{3+}, qui est de l'ordre de 200 μs, il faut exciter l'échantillon avec une impulsion lumineuse de très courte durée, environ 1 - 3 μs, et pouvoir suivre la décroissance de l'intensité de fluorescence avec un système de détecteur optique très rapide. Nous avons utilisé un flash au xénon, EGG type FX-114 dont la tension de travail doit être comprise entre 500 - 1000 V. L'énergie maximum qu'on peut appliquer au tube flash est de 5 Joule. La puissance moyenne à long terme est de 7 W. La durée de l'impulsion est en fonction de la capacité : pour une capacité de 1 μF, la durée est de 2 μs, pour 3 μF, elle est de 4 μs environ. Une photodiode MRD 500 de réponse rapide (env. 1 ns) est montée à côté du flash pour donner le signal de départ à l'oscilloscope (trigger). Elle délivre un signal d'amplitude proportionnelle à la lumière du flash (environ 20 V pour une tension de charge de 1000 V). La décharge du flash peut être commandée à partir d'une télécommande à contact, ou par un générateur d'impulsions positives de 5-10 V et de durée minimale de 50 μs.

Le flash est monté sur le banc optique du système Zeiss, avec le porte-cuve et le monochromateur Spex. La détection est assurée par le photomultiplicateur 150 CVP (Mullard), refroidi à -100°C pour diminuer le bruit de fond (réduction d'un facteur de 6 en baissant la température de 0°C à -100°C). Le courant anodique sortant du phototube est déchargé sur une résistance de charge R_c et la chute de potentiel résultant est envoyé à l'entrée de l'oscilloscope. La valeur de R_c est calculée judicieusement en fonction de la longueur du câble de raccordement entre le phototube et l'oscilloscope (longueur la plus courte possible, environ 20 cm). En effet, le câble blindé représente une certaine capacité, de l'ordre de 20 pF, et la combinaison résistance de charge-câble-oscilloscope forme un circuit RC dont le temps doit être plus court que le temps de fluorescence à mesurer. Pour notre cas, un temps RC de l'ordre de la durée du flash, environ 1 µs, est à souhaiter, d'où la valeur de la résistance de charge :

$$R_c = \frac{\tau_{RC}}{C} = \frac{10^{-6}}{20.10^{-12}} = 5.10^4\ \Omega = 50\ k\Omega$$

Nous avons utilisé une résistance de charge de 56 kΩ, car il faut encore compter l'impédance d'entrée de l'oscilloscope, qui est de l'ordre de 1 MΩ, branchée en parallèle. De ce fait, le circuit se comporte comme un intégrateur d'impulsions photoniques, le rapport signal/bruit est nettement amélioré (voir figure 3.26.).

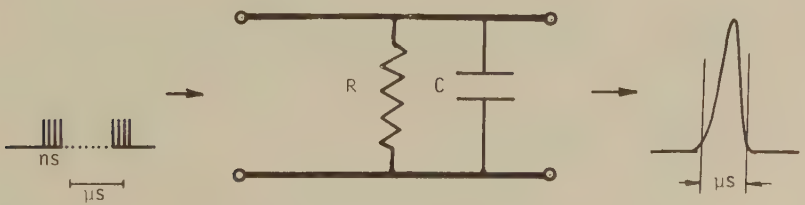


Figure 3.26. Branchement de RC comme intégrateur de signaux.

Le circuit électrique détaillé du photomultiplicateur et de ses diviseurs de tensions pour les électrodes intermédiaires (dinodes) est présenté dans la figure 3.27. Pour la mesure de temps de fluorescence de Nd^{3+} dans la région spectrale de 800-900 nm, région où le phototube possède une très bonne sensibilité, la valeur de R_C = 56 kΩ est choisie. Le temps de réponse du circuit est de 1 µs.

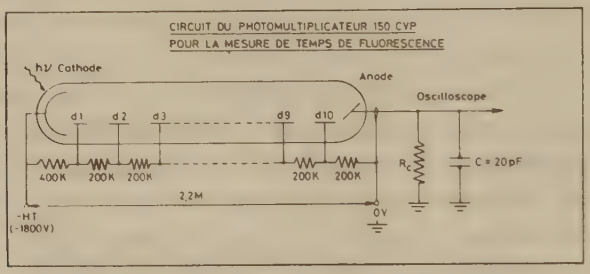


Figure 3.27. Circuit électrique du photomultiplicateur 150CVP pour la mesure de temps de fluorescence.

La précision de mesure est plutôt limitée par la durée du flash, de l'ordre de 3 µs; pour un temps de fluorescence de l'ordre de 200 µs, on évalue l'erreur à ± 1,5 %.
Pour les mesures de temps de fluorescence dans la région de 1050 nm, région où la réponse du photomultiplicateur diminue rapidement, l'intégrateur RC de 1 µs se révèle insuffisant à cause du bruit de fond. Pour cette longueur d'onde, nous avons utilisé un autre intégrateur RC de 4 µs de temps de réponse (valeur de R_C = 220 kΩ). De ce fait, le rapport signal/bruit est nettement amélioré et l'erreur sur le temps est tout-à-fait acceptable (environ 2 % pour un temps de fluorescence de 200 µs). La figure 3.28. montre l'installation complète pour la mesure de temps de fluorescence.

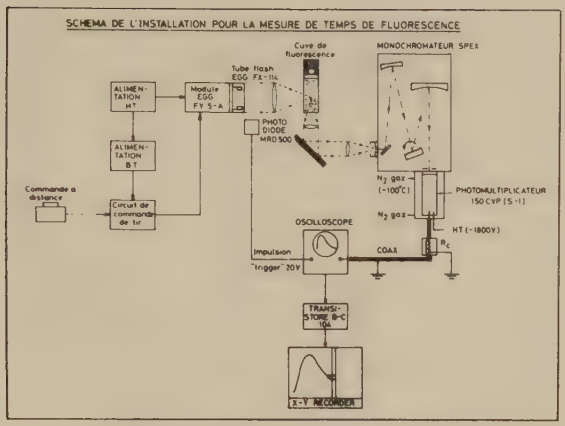


Figure 3.28. Installation pour la mesure de temps de fluorescence.

L'excitation par le flash Xe est utilisée dans toute la largeur spectrale pour avoir le maximum d'énergie de pompage. Cette pratique est possible car les transitions non-radiatives ou par conversion interne entre différents niveaux d'excitation sont extrêmement rapides (de l'ordre de nano à picoseconde), et leur effet sur le temps de fluorescence (de l'ordre de 200 µs) est négligeable. Pour déceler leur effet, il faut une excitation très courte, environ 1 ns, et une instrumentation de détection sophistiquée (circuit RC du phototube de temps de réponse ultra-rapide, de l'ordre de nano-seconde, accumulation de courbes de décroissance pour améliorer le rapport signal/bruit, utilisation de technique d'excitation multiple liée à un système de détection TAC, ou "time to amplitude converter", etc...) qui dépasse le cadre de nos recherches actuelles. Nous nous contentons, pour le moment, de mesurer uniquement les temps des transitions radiatives.
La figure 3.29. montre le spectre d'émission du flash Xe de 4 µs de durée.

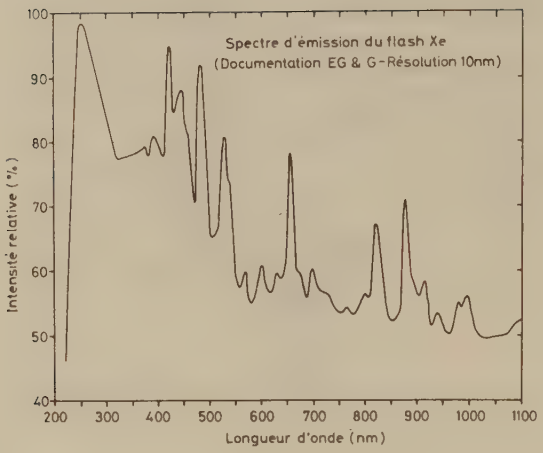


Figure 3.29. Spectre d'émission du flash Xe (EG&G), mesuré en temps réel.

La figure 3.30. montre l'allure d'une courbe de décroissance de fluorescence d'une solution de 0.2 M Nd^{3+} - 0.6 M $SnCl_4$ - $POCl_3$ en comparaison avec la durée du flash d'excitation. Les fentes du monochromateur Spex sont ouvertes à 2 mm, amplitude du signal sur le Transi-Store est 10 V, échelle de temps 800 µs. Le calibrage de temps est effectué en injectant un signal carré 100 kHz du générateur de fréquence, d'où une échelle de temps avec l'unité de 10 µs. La fréquence de 100 kHz est contrôlée avec un compteur de fréquence. La décroissance de fluorescence de Nd^{3+} suit la loi exponentielle :

$$I = I_o \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$$

La figure 3.31. montre la vérification de cette loi.

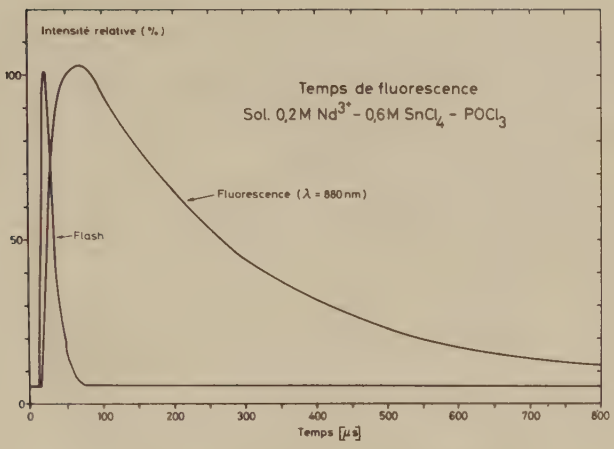


Figure 3.30. Courbe de décroissance de fluorescence de la solution 0.2 M Nd^{3+} - 0.6 M $SnCl_4$ - $POCl_3$ en fonction du temps. Excitation par flash Xe de 4 µs. $\lambda_{émis.}$ = 880 nm.

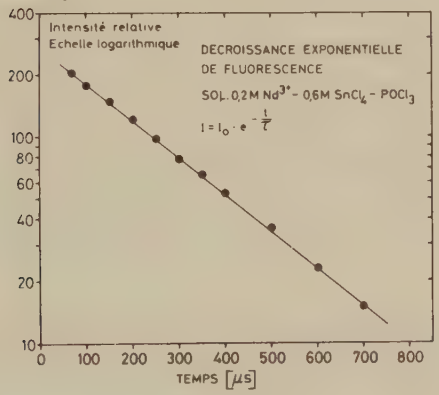


Figure 3.31. Vérification de la décroissance exponentielle de fluorescence de Nd^{3+} dans $POCl_3$ - $SnCl_4$.

Calcul du temps de fluorescence

Pour déterminer le temps de fluorescence à partir des courbes de décroissance, nous utilisons la méthode suivante :

$$I = I_o . e^{-\frac{t}{\tau}}$$

$$\ln I = -\frac{t}{\tau} + \ln I_o$$

La pente de la droite de régression ln I = f(t) est :

$$-\frac{1}{\tau} = -\frac{\ln 2}{\tau_{\frac{1}{2}}}$$

Avec $\tau_{\frac{1}{2}}$ = temps de demi-vie = (ln 2).τ = 0.693 τ

Pour assurer une précision acceptable, nous établissons cinq courbes de décroissance, calculons les pentes des droites de régression correspondantes et faisons la moyenne de 5 τ obtenus (voir tableau 3.2.).

On doit pouvoir s'attendre à une plus grande précision des résultats si on utilisait un plus grand nombre de courbes de décroissance; on diminuerait ainsi l'incertitude due au bruit de fond. Avec l'appareillage qui était à notre disposition, la détermination de τ deviendrait très fastidieuse. Cette difficulté serait surmontée par l'emploi d'un accumulateur de signaux. L'amélioration des rapports signal/bruit de fond est en effet proportionnelle à la racine carrée du nombre de mesures.

Remarque:

Nous avons contrôlé la reproductivité des mesures de temps de fluorescence pour différentes conditions de travail (échelle de temps 400 ou 800 µs, différentes énergies du flash, différents circuits RC pour différents temps d'intégration du système de détection, etc...) Nous constatons les faits suivants :

a) Le temps de fluorescence ne varie pas avec l'intensité de l'excitation.

Tableau 3.2. Mesure de temps de fluorescence de la solution 0.03 M Nd^{3+} - 0.36 M $SnCl_4$ - $POCl_3$

Temps	Intensité relative [mm]				
[µs]	Mesure 1	Mesure 2	Mesure 3	Mesure 4	Mesure 5
100	114	119	117	125	118
150	96	99	93	100	93
200	80	83	77	82	76
250	66	70	64	66	64
300	54	58	54	52	54
350	44	48	45	42	45
400	37	38	36	39	34
500	25	27	28	27	29
600	17	19	19	18	20
700	12	12	12	14	14
Corrélation	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999
Pente $x10^{-3}$	3,802	3,859	3,647	3,676	3,440
τ [µs]	263	260	274	273	290

La moyenne des 5 mesures vaut $\tau_{moyen} = 272 \pm 10$ µs (4% E.R.); en écartant la mesure 5, on obtient $\tau_{moyen} = 268 \pm 7$ µs (2,6% E.R.).

b) La mesure de temps de fluorescence de l'ordre de 200 µs avec une bonne précision est possible pour autant que la solution fluorescente possède un bon rendement quantique (>20%).

c) Pour les solutions faiblement fluorescentes mais possédant de longs temps de fluorescence (>1 ms), nous pouvons augmenter le temps RC d'intégration à 20 µs. Le gain du rapport S/B (rapport signal/bruit) est important et la mesure devient possible.

d) Il est possible d'améliorer le rapport S/B en opérant avec un temps RC très court (<1 µs) pour des solutions de fluorescence faible et de courte durée (<200 µs). Il faut alors, soit augmenter l'intensité d'excitation en utilisant des sources plus puissantes (p.ex. laser), soit utiliser la technique d'accumulation des signaux.

3.6. Mesure de l'effet laser

L'effet laser a été mesuré à l'aide des installations de pompage optique des machines lasers de la maison Alcyon. Le liquide actif est contenu dans un tube de verre Pyrex, de diamètre interne de 6 mm avec une épaisseur de paroi de 1 mm. Les extrémités ont été renforcées pour permettre l'application du O-ring de fermeture et une meilleure surface de contact avec le disque en laiton (voir figure 3.32.). L'intérieur est dépoli pour supprimer les oscillations transversales. Le remplissage peut s'effectuer par les deux entrées aux deux extrémités, munies de bouchons en téflon. La cavité de résonance est constituée par les miroirs tenant lieu de fermeture du tube laser qui sont en contact direct avec le liquide. Le positionnement des miroirs est effectué à l'aide de trois vis fixées sur la bague porte-miroir. Les O-ring sont constituées de matériaux composites, à base de silicone enrobée de téflon (Sovirel, No. 4.701.21). Pour utiliser au maximum l'énergie de pompage du flash, le tube laser et le flash sont placés aux deux foyers longitudinaux d'une cavité elliptique argentée. De ce fait, la lumière émise par le flash est concentrée autour du tube laser. La figure 3.32. montre la disposition des tubes dans la tête laser.
Des ouvertures sont prévues de part et d'autre de la cavité elliptique pour permettre une circulation de l'eau de refroidissement assurant une thermostatisation du liquide laser. Le montage complet de l'installation de mesure et d'alignement optique est décrit dans la figure 3.33.

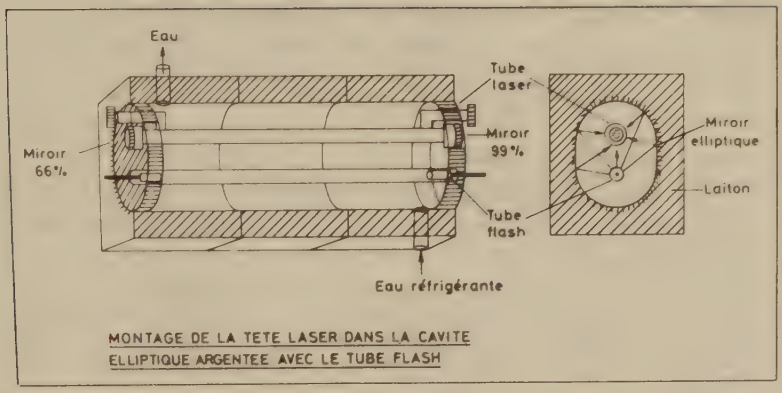


Figure 3.32. Montage de la tête laser dans la cavité elliptique.

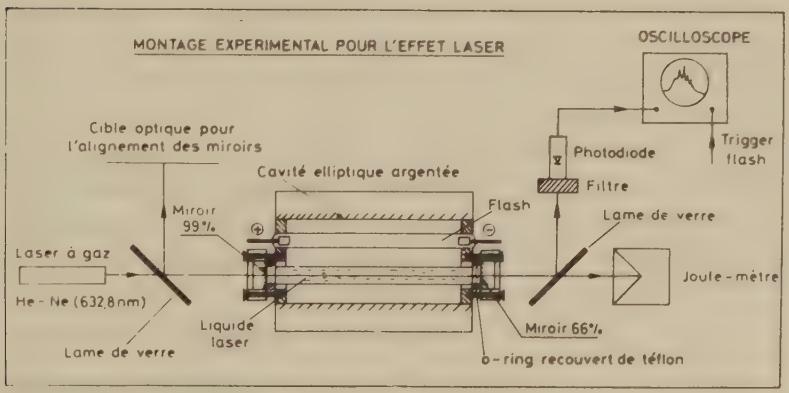


Figure 3.33. Montage expérimental utilisé pour l'étude de l'effet laser des solutions Nd^{3+}-$SnCl_4$- $POCl_3$

L'énergie de sortie laser est mesurée par un joulemètre étalonné. L'énergie de pompage est calculée d'après la charge du condensateur du flash selon :

$$E = \frac{1}{2} C.V^2$$

Avec E : énergie en Joules
C : capacité du condensateur en Farads
V : tension appliquée aux bornes du condensateur en Volts

La durée du flash est en fonction de la capacité. Par exemple, pour C = 640 µF, le flash dure 1500 µs, pour C = 160 µF, il dure 300 µs.

4. RESULTATS

4.1. Solutions contenant du néodyme

4.1.1. Comparaison de deux systèmes $SeOCl_2$ et $POCl_3$

Spectre d'absorption

En général, les transitions dans le solvant $POCl_3$ sont quelque peu déplacées vers les courtes longueurs d'onde par rapport à celles dans $SeOCl_2$ (voir figures 3.13. et 3.14.). $POCl_3$ est transparent dès 320 nm, tandis que $SeOCl_2$ l'est seulement dès 410 nm. Rappelons que les bandes 524, 582.8, 747.5 nm et 580.5, 735, 747 et 800 nm sont utilisables respectivement pour déterminer la concentration de néodyme dans $SeOCl_2$ et $POCl_3$. Le tableau 4.1. donne les bandes d'absorption observables ainsi que les transitions correspondantes.

Spectre d'excitation

Les spectres d'excitation (voir figures 3.23, 3.24. et 3.25.) nous montrent les bandes de pompage optique favorables pour les différentes bandes d'émission de Nd^{3+}; elles coïncident avec les bandes d'absorption de Nd^{3+}. L'intensité relative de la bande 870,5 nm est plus élevée que celle du spectre d'absorption. Cela est dû à l'énergie radiante des sources lumineuses utilisées (les lampes Xe et tungstène ne possèdent pas un spectre d'émission régulier, voir figures 3.21. et 3.22.). Malheureusement, toute correction est impossible dans ce cas, la fluorescence n'étant pas proportionnelle à l'énergie de la source d'excitation.

Spectre d'émission

Les spectres d'émission de Nd^{3+} dans les deux systèmes de solvant (voir figure 3.19. et 3.20.) nous montrent les larges bandes spectrales. Nous constatons les mêmes déplacements de bandes vers les courtes longueurs d'onde dans le solvant $POCl_3$.

Tableau 4.1. Maximum d'absorption de Nd^{3+} dans les deux systèmes de solvant $SnCl_4$- $SeOCl_2$ et $SnCl_4$- $POCl_3$.

$SnCl_4$- $SeOCl_2$			$SnCl_4$- $POCl_3$			Transition $^4I_{9/2}$ à
λ [nm]	ν [cm^{-1}]	ε [$cm^{-1}.mol^{-1}$]	λ [nm]	ν [cm^{-1}]	ε [$cm^{-1}.mol^{-1}$]	
2'515	3'976	4,0	2'515	3'976	2,67	$^4I_{13/2}$
1'707	5'858	0,95	1'710	5'848	0,33	$^4I_{15/2}$
1'665	6'006	0,90	1'660	6'024	0,37	"
1'618	6'180	0,85	1'610	6'211	0,43	"
875,0	11'429	3,75	870,0	11'488	1,67	$^4F_{3/2}$
871,0	11'481	3,40	864,5	11'568	4,0	"
801,9	12'470	12,55	800,3	12'495	8,0	$^4F_{5/2}$, $^2H_{9/2}$
748,7	13'356	8,35	746,8	13'390	6,33	$^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$
737,7	13'556	5,30	735,0	13'605	5,0	"
685,3	14'592	0,65	683,1	14'639	0,90	$^4F_{9/2}$
628,2	15'918	0,15	626,2	15'969	0,57	$^2H_{11/2}$
623,2	16'046	0,15	622,8	16'057	0,56	"
583,0	17'153	16,60	580,8	17'218	8,16	$^4G_{5/2}$
580,6	17'224	15,85	579,0	17'271	2,50	"
531,0	18'832	1,75	530,8	18'839	1,66	$^2G_{7/2}$
528,0	18'939	2,90	527,0	18'975	2,13	$^4G_{7/2}$
524,7	19'059	5,25	523,7	19'095	3,10	"
516,8	19'350	2,05	516,0	19'380	1,73	$^4G_{9/2}$
513,0	19'493	2,55	511,0	19'569	2,23	"
503,0	19'807	0,75	501,5	19'940	1,20	"
477,3	20'951	0,90	476,0	21'008	1,43	$^4G_{9/2}$
470,9	21'236	0,95	469,1	21'317	1,33	$^2D_{3/2}$
464,3	21'538	0,55	462,0	21'645	1,23	$^4G_{11/2}$
433,7	23'057	0,55	432,1	23'143	1,27	$^2P_{1/2}$
429,1	23'305	-	428,6	23'332	1,50	"
-	-	-	354,9	28'177	7,0	$^4D_{3/2}$
-	-	-	352,2	28'393	6,33	$^4D_{5/2}$

Niveaux d'énergie de Nd^{3+}

A partir des spectres d'absorption et d'émission de Nd^{3+} et en effectuant la corrélation avec les valeurs théoriques de Dieke [9], nous avons établi grossièrement les bas niveaux d'énergie de Nd^{3+} pour les transitions correspondantes. La figure 4.1. montre le cas de Nd^{3+} dans $SnCl_4$ - $POCl_3$.

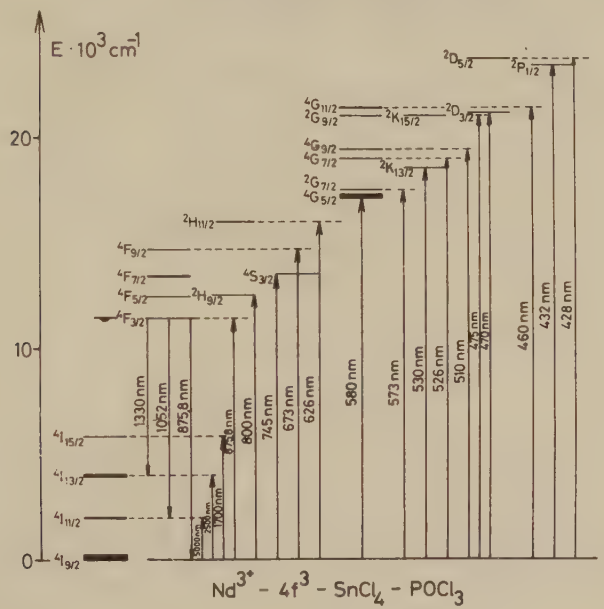


Figure 4.1. Niveaux d'énergie de Nd^{3+} dans $SnCl_4$ - $POCl_3$
⊸ : niveau fluorescent.

Temps de fluorescence

Les mesures de temps de fluorescence pour la même concentration de Nd^{3+} (0.3 M) et de $SnCl_4$ (0.7 M) diffèrent significativement dans $SeOCl_2$ et $POCl_3$: 280 µs et 310 µs respectivement. La valeur de temps de fluorescence du Nd^{3+} dans $POCl_3$ est légèrement supérieure à celle obtenue par Brecher et French [14] qui est de l'ordre de 260 µs. Nous pensons que nous avons des solutions moins contaminées par l'humidité que celles de ces auteurs.

4.1.2. Luminescence de Nd^{3+} en fonction de la concentration de l'acide de Lewis ($SnCl_4$)

La figure 4.2. montre la variation de temps de fluorescence de Nd^{3+} en fonction de concentration de $SnCl_4$ dans les solutions $POCl_3$ et $SeOCl_2$.

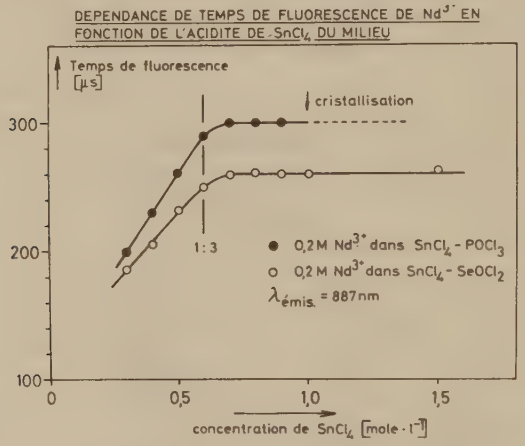


Figure 4.2. Dépendance de temps de fluorescence de Nd^{3+} en fonction de l'acidité de $SnCl_4$ du milieu.

Les résultats de la figure 4.2. ont été obtenus de la façon suivante. Nous avons préparé une solution de départ 0.2 M Nd^{3+}- 0.3 M $SnCl_4$ dans $POCl_3$ ou dans $SeOCl_2$. Après avoir vérifié la concentration de $SnCl_4$ par titrage potentiométrique, nous ajoutons $SnCl_4$ pur dans les échantillons pour augmenter graduellement sa concentration. La dilution due au volume de $SnCl_4$ ajouté peut être négligée. On voit que le temps de fluorescence croît d'abord linéairement avec la concentration de $SnCl_4$ et plafonne dès que celle-ci est d'environ 0.7 M. Le rapport optimal de concentration de Nd^{3+} et de $SnCl_4$ est donc d'environ 1:3 à 1:4. Les solutions Nd^{3+} dans $POCl_3$- $SnCl_4$ donnent, pour des conditions identiques, des temps de fluorescence plus élevés que celles dans $SeOCl_2$- $SnCl_4$.

Notons qu'il n'est pas possible d'augmenter, dans le système $POCl_3$ - $SnCl_4$, la concentration de $SnCl_4$ au-delà de 0.9 M à 20°C à raison de la cristallisation d'un composé d'addition $SnCl_4$. 2 $POCl_3$ (voir diagramme de phase $POCl_3$ - $SnCl_4$, figure 4.3. déterminé par Markov et collaborateurs [17]).

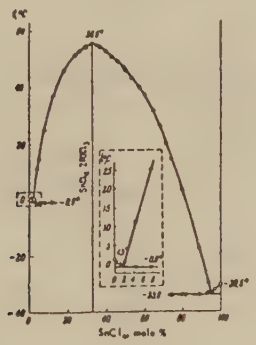


Figure 4.3. Système $POCl_3$ - $SnCl_4$ selon Markov et collaborateurs [17].

4.1.3. Fluorescence des solutions de néodyme en fonction de la concentration de Nd^{3+} ; effet self-quenching

La figure 4.4. montre la dépendance du temps de fluorescence de solutions de Nd^{3+} dans $SeOCl_2$ et $POCl_3$, en fonction de sa concentration, pour un rapport molaire constant Nd^{3+} : $SnCl_4$ égal à 1:3. Pour la préparation de solutions de concentration en Nd^{3+} < 0.05 M, on rencontre des difficultés de dissolution.

On constate que le temps de fluorescence augmente d'abord très fortement (environ 125 µs pour 0.02 M Nd^{3+} à environ 275 µs pour 0.05 M Nd^{3+}). A partir d'une concentration de 0.05 M en Nd^{3+}, le temps de fluorescence n'augmente plus que faiblement (environ 310 µs pour 0.3 M Nd^{3+}).

On a affaire à une désexcitation non radiative due à l'effet "self-quenching" du néodyme

$$*Nd^{3+} + Nd^{3+} \longrightarrow 2\ Nd^{3+} + \Delta\ Q$$

On peut déduire de la figure 4.4. qu'à partir d'une concentration 0.05 M Nd^{3+} et 0.15 M $SnCl_4$, la constitution de la solution doit subir un changement important, facilitant la désexcitation non radiative.

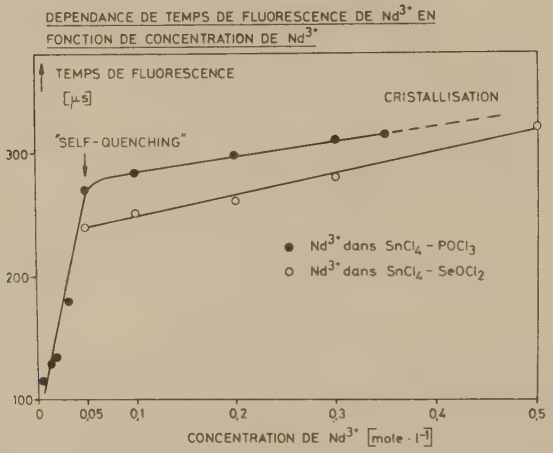


Figure 4.4. Dépendance de temps de fluorescence de Nd^{3+} en fonction de sa concentration (rapport Nd^{3+} : $SnCl_4$ égal à 1:3).

4.1.4. Effet de la température sur la fluorescence

La figure 4.5. montre l'influence de la température sur le temps de fluorescence d'une solution 0.03 M Nd^{3+} - 0.09 M $SnCl_4$ dans $POCl_3$.

On constate que l'augmentation de la température diminue relativement faiblement le temps de fluorescence entre 20°C et 60°C.

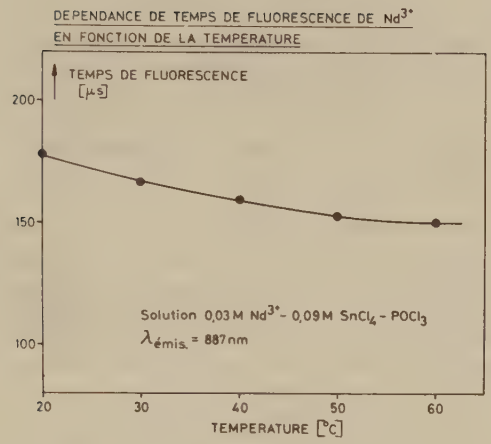


Figure 4.5. Temps de fluorescence de Nd^{3+} en fonction de la température.

4.2. Effet d'autres ions métalliques sur la fluorescence de Nd^{3+}

Il est connu que la présence d'autres ions métalliques peut influencer favorablement ou défavorablement la fluorescence du néodyme. Dans le premier cas, on parle d'une sensibilisation, dans le second d'une désensibilisation.

La sensibilisation peut être obtenue, d'une part par un transfert d'énergie supplémentaire, par un processus non-radiatif, de l'ion étranger à l'ion fluorescent; le transfert par "résonance quantique" est surtout important dans les matériaux solides (p.ex. enduits des lampes à fluorescence). D'autre part, il est possible de diminuer la désexcitation non radiative de l'ion fluorescent. Ce phénomène est surtout observé dans les liquides et dans les gaz.

L'adjonction d'ions métalliques étrangers peut aussi avoir une influence défavorable par désexcitation non radiative des ions fluorescents, tant dans des matériaux solides que liquides.

4.2.1. Système Nd^{3+} - La^{3+} - $SnCl_4$ - $POCl_3$

Pour éviter le phénomène de self-quenching par concentration, nous travaillons dans des solutions diluées, avec un excès de $SnCl_4$. Nous avons préparé des solutions 0.03 M Nd^{3+} - 0.36 M $SnCl_4$ - $POCl_3$ contenant des quantités variables de La^{3+} à partir des solutions-stock de 0.1 M Nd^{3+} - 0.3 M $SnCl_4$ - $POCl_3$ et de 0.1 M La^{3+} - 0.3 M $SnCl_4$ - $POCl_3$. Celles-ci sont fabriquées à partir des sels trifluoroacétates dans l'appareil décrit plus haut (voir page 36). La quantité supplémentaire de $SnCl_4$ nécessaire pour rétablir la concentration de 0.36 M est ajoutée sous forme d'une solution de 10% poids $SnCl_4$ dans $POCl_3$.

Dans la figure 4.6., nous avons reporté le temps de fluorescence en fonction de la concentration en La^{3+} et dans la figure 4.7., l'intensité de fluorescence.

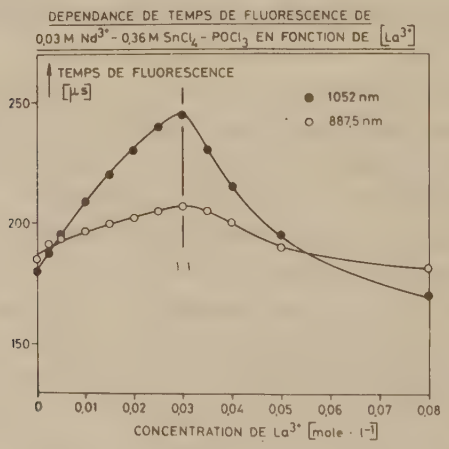


Figure 4.6. Dépendance de temps de fluorescence de 0.03 M Nd^{3+}. 0.36 M $SnCl_4$ - $POCl_3$ en fonction de concentration de La^{3+}.

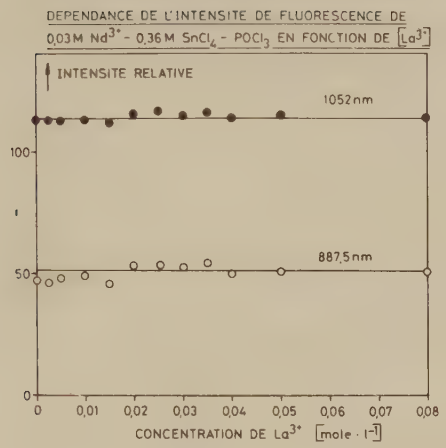


Figure 4.7. Dépendance de l'intensité de fluorescence de 0.03 M Nd^{3+} - 0.36 M $SnCl_4$ - $POCl_3$ en fonction de concentration de La^{3+}.

L'intensité de fluorescence de Nd^{3+} ne change pratiquement pas en fonction de la concentration de La^{3+}. Tandis que le temps de fluorescence varie de manière appréciable pour le rapport de concentration Nd^{3+}:La^{3+} égal à 1:1, il y a un maximum, particulièrement marqué pour la bande 1052 nm. Les ions La^{3+} ne possèdent pas de niveaux d'énergie pouvant donner les transitions dans le domaine de pompage de Nd^{3+}. On doit admettre que la présence de lanthane diminue la probabilité de rencontre entre ions Nd^{3+}, réduisant de ce fait la possibilité d'autodésexcitation. D'après l'allure de la première partie de la courbe (voir figure 4.6.), on devrait s'attendre à un plafonnement avec une concentration croissante de La^{3+}. La décroissance du temps de fluorescence pour des concentrations de La^{3+} plus fortes que 0.03 M reste inexpliquée.

4.2.2. Système Nd^{3+} - Pr^{3+} - $SnCl_4$ - $POCl_3$

La figure 4.8. montre les spectres d'absorption et de fluorescence de Pr^{3+} - $SnCl_4$ - $POCl_3$.

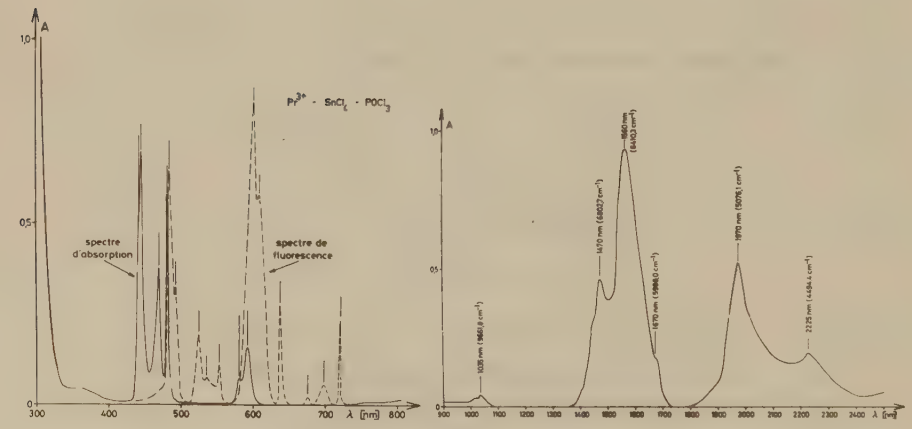


Figure 4.8. Spectres d'absorption et d'émission de Pr^{3+} dans la solution $SnCl_4$ - $POCl_3$.

Les pics de fluorescence de Pr^{3+} se trouvant dans le domaine de pompage de Nd^{3+}, on pourrait espérer obtenir un certain gain par sensibilisation. Malheureusement, le Pr^{3+} possède des bandes d'absorption dans le domaine de fluorescence de Nd^{3+}, et l'adjonction de Pr^{3+} ne fait que diminuer la fluorescence de Nd^{3+}, comme le montrent les figures 4.9. et 4.10.

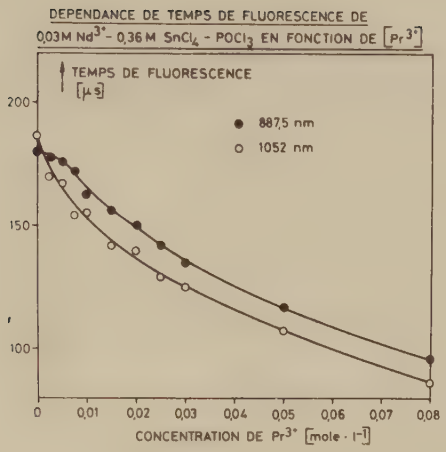


Figure 4.9. Dépendance de temps de fluorescence de 0.03 M Nd^{3+} - 0.36 M $SnCl_4$ - $POCl_3$ en fonction de $[Pr^{3+}]$

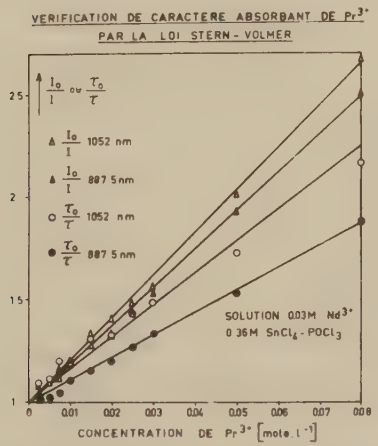


Figure 4.10. Vérification de caractère absorbant de Pr^{3+} dans les solutions 0.03 M Nd^{3+} - 0.36 M $SnCl_4$-$POCl_3$ par la loi de Stern-Volmer.

Il est évident, d'après la figure 4.9. que Pr^{3+} se comporte comme un accepteur d'énergie de transfert provenant de Nd^{3+} (donneur).

4.2.3. Système Nd^{3+} - Sm^{3+} - $SnCl_4$ - $POCl_3$

La figure 4.11. montre les spectres d'absorption et de fluorescence de Sm^{3+} - $SnCl_4$ - $POCl_3$.

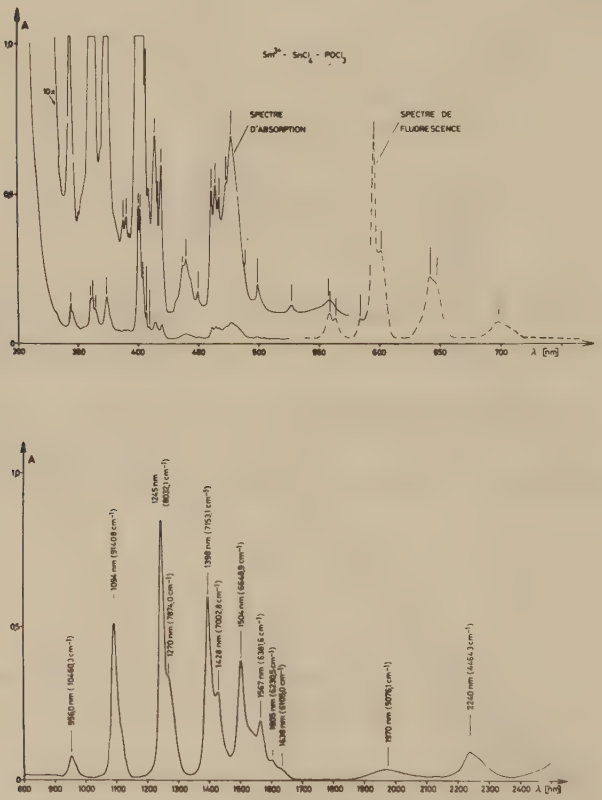


Figure 4.11. Spectres d'absorption et de fluorescence de Sm^{3+} dans la solution $SnCl_4$ - $POCl_3$.

Nous avons observé le même phénomène de quenching par transfert d'énergie de Nd^{3+} à Sm^{3+} qu'en présence de Pr^{3+}, (voir figures 4.12. et 4.13.)

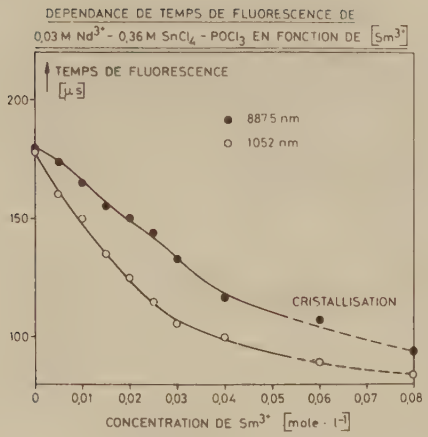


Figure 4.12. Dépendance de temps de fluorescence de 0.03 M Nd^{3+} - 0.36 M $SnCl_4$ - $POCl_3$ en fonction de concentration de Sm^{3+}.

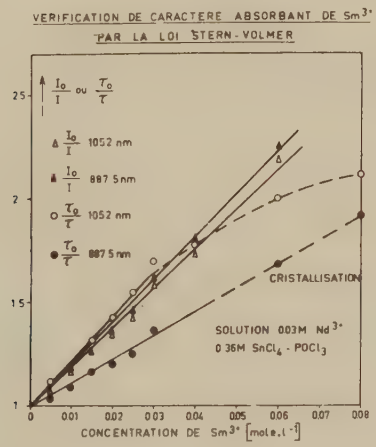


Figure 4.13. Vérification de caractère absorbant de Sm^{3+} dans les solutions 0.03 M Nd^{3+} - 0.36 M $SnCl_4$-$POCl_3$ par la loi de Stern-Volmer.

4.2.4. Système Nd^{3+} - Eu^{3+} - $SnCl_4$ - $POCl_3$.

Eu^{3+} possède aussi des bandes de fluorescence dans le domaine de pompage de Nd^{3+}. Malheureusement, les mesures de temps de fluorescence et d'intensité de fluorescence nous montrent un effet quenching tout aussi marquant, de la même manière que Pr^{3+} et Sm^{3+}, (voir figure 4.14.).

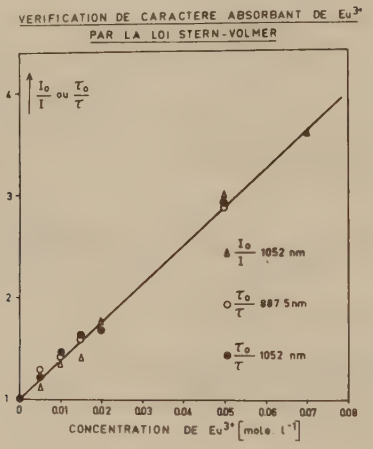


Figure 4.14. Effet quenching de Eu^{3+} sur la fluorescence de Nd^{3+} (solutions 0.03 M Nd^{3+} - 0.36 M $SnCl_4$ - $POCl_3$ en fonction de la concentration de Eu^{3+}).

4.2.5. Système Nd^{3+} - Gd^{3+} - $SnCl_4$ - $POCl_3$

L'ion Gd^{3+}, 7ème élément de la série des terres rares, a des orbitales 4f à moitié remplies. Il n'absorbe pas dans le domaine visible, mais possède une forte absorption dans le proche U.V. On peut s'attendre à un effet analogue à celui du lanthane. Malheureusement, les mesures, effectuées avec les mêmes précautions que dans le cas du lanthane, ont donné des résultats inconsistants (voir figures 4.15. et 4.16.). On peut quand même en conclure que l'adjonction de gadolinium n'améliore pas l'effet de fluorescence du néodyme.

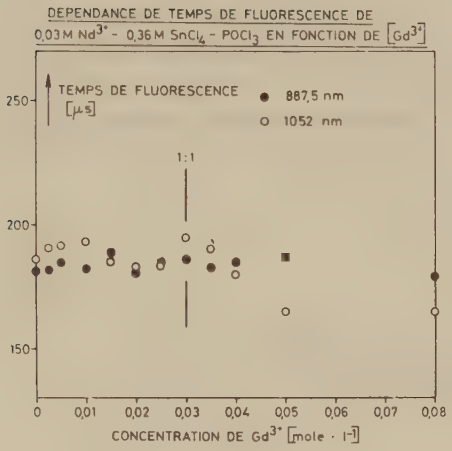


Figure 4.15. Dépendance de temps de fluorescence de 0.03 M Nd^{3+} - 0.36 M $SnCl_4$-$POCl_3$ en fonction de [Gd^{3+}].

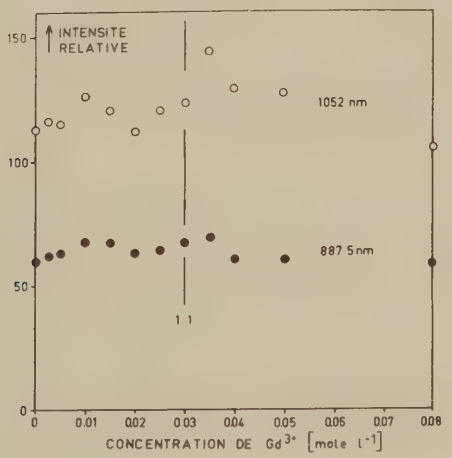


Figure 4.16. Dépendance de l'intensité de fluorescence de Nd^{3+} en fonction de concentration de Gd^{3+}.

4.2.6. Système Nd^{3+} - Y^{3+} - $SnCl_4$ - $POCl_3$.

On constate que l'yttrium influence le temps de fluorescence (voir figure 4.17.) de façon très importante pour de très faibles concentrations (jusqu'à 0.005 M); les résultats pour les concentrations plus élevées semblent aléatoires. L'intensité de la fluorescence par contre est pratiquement constante, (voir figure 4.18.).

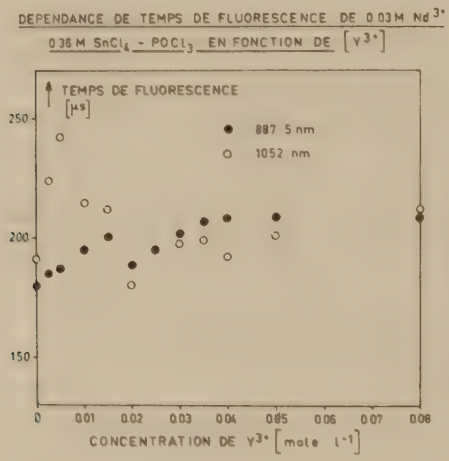


Figure 4.17. Dépendance de temps de fluorescence de 0.03 M Nd^{3+} - 0.36 M $SnCl_4$ - $POCl_3$ en fonction de $[Y^{3+}]$.

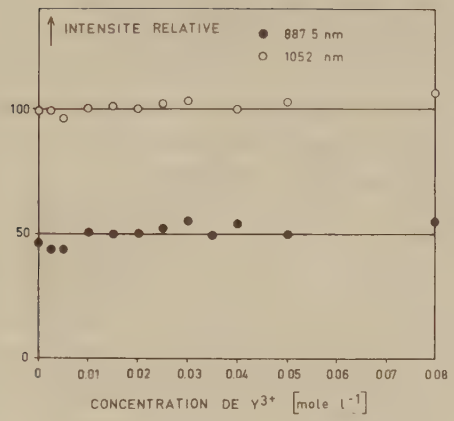


Figure 4.18. Dépendance de l'intensité de fluorescence de 0.03 M Nd^{3+} - 0.36 M $SnCl_4$ - $POCl_3$ en fonction de $[Y^{3+}]$.

4.2.7. Système Nd^{3+} - Ba^{3+} - $SnCl_4$ - $POCl_3$.

On a constaté que les ions qui ne possèdent pas de bandes d'absorption dans le domaine d'émission de Nd^{3+} ont un effet favorable sur le temps de fluorescence, effet particulièrement marqué avec le lanthane. Cela nous a incité à étudier l'effet d'autres éléments que les terres rares; malheureusement, nous avons rencontré des difficultés dues à la faible solubilité de plusieurs éléments testés dans le milieu $POCl_3$ - $SnCl_4$ (voir 4.4., page 95).
Les figures 4.19. et 4.20. montrent l'effet du baryum.
Le temps de fluorescence augmente d'abord avec la concentration de Ba^{2+}, puis se stabilise; pour la première fois, nous constatons une augmentation de l'intensité relative de fluorescence assez marquée, tant pour la bande 887,5 nm que celle 1052 nm. Le dernier effet reste inexpliqué.

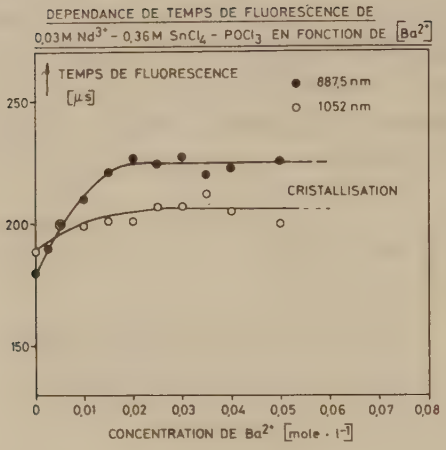


Figure 4.19. Dépendance de temps de fluorescence de 0.03 M Nd^{3+} - 0.36 M $SnCl_4$ - $POCl_3$ en fonction de $[Ba^{2+}]$.

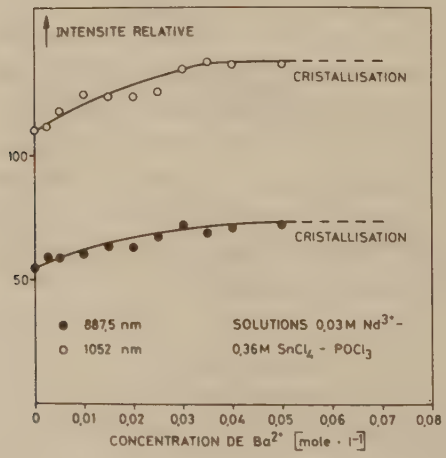


Figure 4.20. Dépendance de l'intensité de fluorescence de 0.03 M Nd^{3+} - 0.36 M $SnCl_4$ - $POCl_3$ en fonction de $[Ba^{2+}]$.

4.3. Effet laser

On peut mettre en évidence l'effet laser en utilisant un détecteur à photodiode de très court temps de réponse (ns), connecté à l'oscilloscope pour suivre les signaux lumineux. La figure 4.21. montre la courbe de fluorescence avec une impulsion laser. On vient d'atteindre le seuil de l'énergie de pompage pour l'oscillation laser. Les figures 4.22.; 4.23. et 4.24. montrent les oscillogrammes avec des énergies de pompage (E_p) supérieures. On voit clairement le train des impulsions laser. La durée totale du flash est 300 µs et celle de chaque impulsion laser environ 10 ns.

Nous avons déterminé l'énergie de sortie laser de différentes solutions de néodyme en fonction de l'énergie électrique de pompage, en régime impulsionnel. Dans tous les essais, on a utilisé la même géométrie d'excitation (cavité elliptique argentée), la même cavité de résonance constituée par deux miroirs plans de réflectivité 99% et 66%, et le même tube flash xénon pour le pompage optique. Les résultats obtenus sont illustrés par les figures 4.25.; 4.26. et 4.27.

La réponse est directement proportionnelle à l'énergie de pompage à partir de 200 Joules. La pente des droites de régression correspond au rendement énergétique global. Le meilleur résultat a été obtenu avec une solution 0.2 M Nd^{3+} - 0.1 M La^{3+} - 0.7 M $SnCl_4$ - $POCl_3$, avec une concentration globale en terres rares de 0.3 M. Pour les solutions avec une concentration globale 0.4 M (0.2 M Nd^{3+} + 0.2 M La^{3+} ou 0.3 M Nd^{3+} + 0.1 M La^{3+}), le rendement est considérablement plus faible.

A titre de comparaison, nous avons déterminé le rendement, dans les mêmes conditions expérimentales, d'un barreau $YAlO_3:Nd^{3+}$ de 10 cm et avons obtenu une valeur de 1,6%.

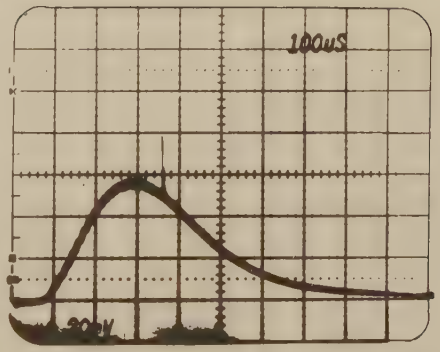


Figure 4.21. Energie de pompage E_p=58J (seuil laser)

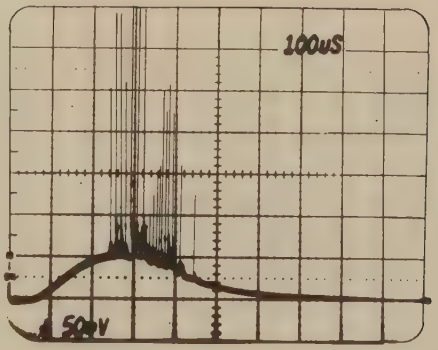


Figure 4.22. E_p=78J

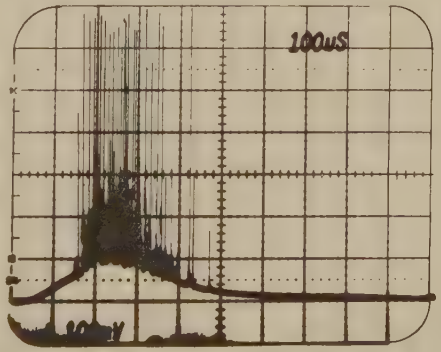


Figure 4.23. E_p=102J

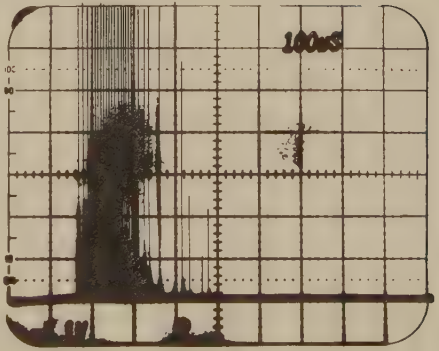


Figure 4.24. E_p=160J

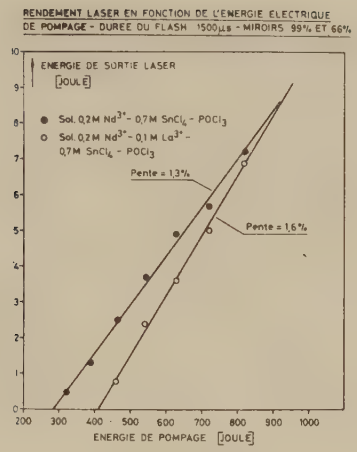


Figure 4.25. Comparaison de performance de différents liquides lasers. Durée du flash : 1500 µs.

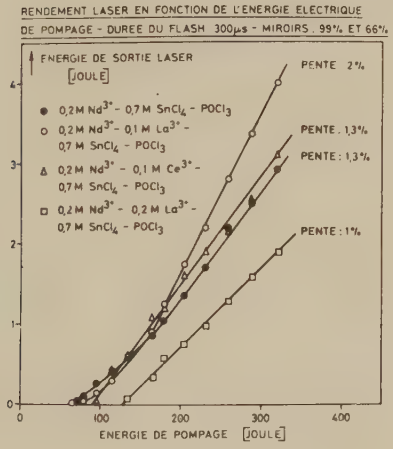


Figure 4.26. Comparaison de performance de différents liquides lasers. Durée du flash : 300 µs. Même concentration de Nd^{3+}.

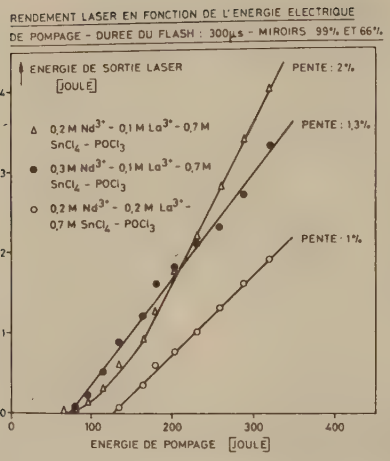


Figure 4.27. Comparaison de performance de différents liquides lasers. Durée du flash : 300 µs. Différentes concentrations de Nd^{3+} (les courbes avec les pentes 2% et 1% sont reprises de la figure 4.26.).

4.4. Observation sur les limites de solubilités.

Il serait intéressant de faire une comparaison systématique de l'effet d'ions métalliques étrangers sur la fluorescence de Nd^{3+} dans le système $POCl_3$ - $SnCl_4$. Faute de temps, nous avons dû nous restreindre à quelques éléments et avons choisi des terres rares, ainsi que le baryum et le césium, dont les ions sont isoélectroniques avec La^{3+}. Nous avons rencontré des difficultés dues à la viscosité dans certains cas et la faible solubilité dans d'autres; le tableau 4.2. donne un résumé de nos observations.

Tableau 4.2. Comparaison de divers systèmes

Solution ou système	Observation à température ambiante
Nd^{3+}-$SnCl_4$-$POCl_3$	-Viscosité élevée dès 0.3M Nd^{3+} -Cristallisation de $SnCl_4.2POCl_3$ dès 0.9M $SnCl_4$.
Nd^{3+}-La^{3+}-$SnCl_4$-$POCl_3$	-Viscosité élevée dès 0.3M Ln^{3+} -Cristallisation au bout d'un certain temps pour 0.4M Ln^{3+} et 0.7M $SnCl_4$ -Grande fluidité à 0.2 M Ln^{3+} et 0.6M $SnCl_4$ seuil laser élevé
Nd^{3+}-Ce^{3+}-$SnCl_4$-$POCl_3$	-Viscosité moyenne à 0.3M Ln^{3+} et 0.7M $SnCl_4$, pas de cristallisation
Nd^{3+}-Y^{3+}-$SnCl_4$-$POCl_3$	-Viscosité élevée dès 0.3M Ln^{3+}
Nd^{3+}-Gd^{3+}-$SnCl_4$-$POCl_3$	-Cristallisation assez rapide
Nd^{3+}-Lu^{3+}-$SnCl_4$-$POCl_3$	-Composé lutécium peu soluble
Nd^{3+}-Ba^{2+}-$SnCl_4$-$POCl_3$	-Cristallisation au bout de quelques heures, même en solutions relativement diluées (0.1M Ba^{2+})
Nd^{3+}-Cs^{2+}-$SnCl_4$-$POCl_3$	-Cristallisation assez rapide

5. DISCUSSION

Les résultats obtenus exposés dans les chapitres précédents, montrent que la fabrication de lasers basés sur des systèmes liquides constitue un problème majeur et compliqué, nécessitant l'effort combiné entre physiciens et chimistes. Les premiers doivent résoudre des problèmes de construction de lasers sous certaines conditions opérationnelles, le choix de résonnateurs, du système de pompage optique, et certains problèmes théoriques et expérimentaux de cohérence du faisceau laser. En tant que chimistes, nous nous intéressons surtout aux comportements des terres rares dans les solvants aprotiques polaires, leurs interactions, leurs solubilités, afin de comprendre certains mécanismes de relaxation radiatifs qui nous permettent d'augmenter le rendement énergétique des lasers.

Les systèmes $SnCl_4$ - $SeOCl_2$ et $SnCl_4$ - $POCl_3$ sont particulièrement efficaces pour la fluorescence de Nd^{3+}; il y a peu de différence entre les deux systèmes, comme l'ont déjà montré Brecher et French [38]. Le $POCl_3$ est moins toxique et moins corrosif que $SeOCl_2$ et dans certaines conditions expérimentales, il donne de meilleurs rendements laser.

Mes essais confirment que l'adjonction d'un acide de Lewis est indispensable pour la dissolution d'une quantité suffisante de néodyme dans $POCl_3$; le $SnCl_4$ est particulièrement favorable. A concentrations égales de néodyme, le temps de fluorescence est maximal pour un rapport Nd^{3+} : $SnCl_4$ égal à environ 1:3 à 1:4.

La première condition qu'exige une solution laser de bon rendement est l'absence de toutes traces d'humidité et de substances organiques contenant des liaisons O-H, C-H, etc., qui ont un effet néfaste sur la fluorescence de Nd^{3+}.

La méthode de dissolution est très importante et il faut éviter d'introduire des impuretés au cours de l'opération. Les produits de départ doivent être exempts d'humidité. La méthode de dissolution de Nd_2O_3 dans $POCl_3$ par adjonction de H_2O, proposée par Brecher et French [34], est à rejeter.

Pour augmenter le rendement quantique de Nd^{3+} dans ces solutions, nous avons essayé deux voies différentes. La première consiste en l'utilisation de sensibilisateurs favorisant l'excitation de Nd^{3+} par un processus de transfert d'énergie donneur-accepteur non-radiatif, et la deuxième est d'éviter les pertes d'énergie par désexcitation non-radiative et par "self-quenching". Par la première voie, nous avons utilisé des terres rares telles que Pr^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+} qui ont des bandes d'émission susceptibles de fournir l'énergie de pompage de Nd^{3+}. Les résultats sont négatifs, et confirment la théorie de Robinson et Frosch [11]. En effet, ces terres rares possèdent également des niveaux d'énergie plus bas que les niveaux de luminescence de Nd^{3+}; Nd^{3+} se comporte alors comme un donneur. Il y a un effet de résonance inductive.

Par la deuxième voie, nous avons essayé d'éviter la désexcitation non-radiative Nd* - Nd par l'adjonction d'ions étrangers. Les effets positifs ont été obtenus avec les ions La^{3+}, Gd^{3+}, Y^{3+} et Ba^{2+}. On admet qu'il y a formation de cages entourant les ions Nd^{3+}. Dans le cas particulièrement favorable du lanthane, nous remarquons que seul le temps de fluorescence de Nd^{3+} varie et non l'intensité de fluorescence. Il n'y a donc pas de transfert d'énergie, mais seulement amélioration de processus de relaxation radiative. Si nous considérons le mauvais rendement quantique de la solution laser (environ 26% pour une solution 0.2 M Nd^{3+} - 0.7 M $SnCl_4$ - $POCl_3$), la perte par échauffement thermique est très importante.

Avec la "dilution" par La^{3+}, nous favorisons la probabilité de maintenir plus longtemps les ions de Nd^{3+} à l'état excité. Cela doit conduire à une amélioration de rendement de sortie laser, car l'inversion de population est plus facile à créer pour la même énergie de pompage. C'est effectivement le cas. Le meilleur effet laser que nous avons pu obtenir au cours de nos essais l'a été avec une solution 0.2 M Nd^{3+} - 0.1 M La^{3+} - 0.7 M $SnCl_4$ - $POCl_3$, avec un rendement énergétique de 2%. Un effet similaire est obtenu avec Ce^{3+}, mais avec des rendements inférieurs. Signalons que la fluorescence de verres au néodyme est également améliorée par l'adjonction de lanthane ou de cérium; cependant, on ne rapporte dans la littérature [35], que les résultats avec des rapports 1:1.

La mesure du temps de fluorescence est un moyen particulièrement commode pour élucider différents facteurs influençant le comportement laser d'un matériau.

6. RESUME

Ce travail a été consacré à l'étude des propriétés luminescentes des terres rares dans deux solvants aprotiques polaires.

Dans la partie théorique, nous avons abordé la théorie d'Einstein sur l'existence parallèle de l'émission spontanée et stimulée, les différents mécanismes de fluorescence, ainsi que les conditions favorables pour la réalisation de l'effet laser.

En nous basant sur les travaux de divers auteurs, nous avons limité notre étude des propriétés fluorescentes des terres rares à des solutions dans $SeOCl_2$ et $POCl_3$. Pour obtenir des concentrations suffisantes dans ces solvants, il est indispensable d'y ajouter un acide de Lewis; $SnCl_4$ est particulièrement approprié.

La méthode la plus commode pour préparer des solutions de terres rares et d'autres éléments métalliques dans $POCl_3$ est celle décrite par Schimitschek et Trias [15] qui consiste à faire réagir les trifluoroacétates avec le mélange $POCl_3$ + $SnCl_4$. La réaction peut être formulée de la façon suivante :

$$2\ Ln(CF_3COO)_3 + 3\ SnCl_4 + 12\ POCl_3 \longrightarrow 2\ Ln^{3+} + 3\ SnCl_6^{2-} + 6\ P_2O_3Cl_4 + 6\ CF_3COCl$$

Nous avons modifié la technique de travail de façon à obtenir des solutions de composition bien définie; le contrôle de la concentration en $SnCl_4$ peut être effectué par titrage potentiométrique, celui de la teneur en néodyme par analyse spectrophotométrique.

Pour les mesures spectroscopiques (en particulier l'établissement des spectres d'émission et de fluorescence) et celle du temps de fluorescence, nous avons dû consacrer beaucoup d'efforts pour tirer le meilleur parti possible de l'appareillage qui était à notre disposition.

Un problème assez ardu était posé par la mauvaise réponse du photodétecteur dans la région de 1052 nm, domaine principal d'émission du néodyme. Il a pu être résolu par la technique de comptage de photons. En ce qui concerne la mesure du temps de fluorescence, nous avons réalisé un appareillage comprenant un flash au xénon de courte durée (µs) comme source d'excitation et un système de détection rapide comprenant un photomultiplicateur et un convertisseur analogique-digital de signal.
L'étude de divers facteurs influençant la fluorescence du néodyme dans le milieu $POCl_3$ - $SnCl_4$ a donné les résultats suivants.

a) Pour une concentration donnée de Nd^{3+}, le temps de fluorescence croît rapidement avec l'augmentation de la concentration de $SnCl_4$ jusqu'à un rapport de 1:3 à 1:4, puis reste inchangé.

b) Pour un rapport Nd^{3+}:$SnCl_4$ = 1:3, le temps de fluorescence augmente d'abord rapidement jusqu'à une concentration 0.05M en Nd^{3+}; ensuite l'augmentation est beaucoup plus faible en raison du phénomène de self-quenching.

c) L'augmentation de la température diminue le temps de fluorescence.

d) La présence de terres rares qui possèdent des bandes d'absorption dans le domaine d'émission du néodyme a comme résultat de diminuer fortement le temps de fluorescence.

e) Les terres rares qui n'absorbent pas dans le domaine d'émission du néodyme augmentent le temps de fluorescence jusqu'à une certaine concentration. Les résultats les plus consistants ont été obtenus avec le lanthane et l'effet maximum a été atteint, pour une solution 0.03 M Nd^{3+}, avec le rapport 1:1.

f) L'adjonction de baryum à une solution de néodyme augmente le temps de fluorescence ainsi que, dans une faible mesure, l'intensité; cependant, les solutions 0.03 M Nd^{3+} - 0.08 M Ba^{2+} - 0.36 M $SnCl_4$ dans $POCl_3$ sont sursaturées et cristallisent au bout de quelques heures.

L'effet laser a pu être déterminé avec une installation mise à notre disposition par la maison Alcyon Electronique et Physique SA Lausanne. Le seuil laser pour les solutions 0.06 M Nd^{3+} - 0.2 M $SnCl_4$ où le self-quenching est encore négligeable, est très élevé. Les solutions 0.3 M en Nd^{3+} - 0.9 M $SnCl_4$ ont une viscosité assez élevée à température ambiante, ce qui pose des problèmes pour leur utilisation comme liquide laser. De bons résultats ont été obtenus avec une solution 0.2 M Nd^{3+} - 0.1 M La^{3+} - 0.7 M $SnCl_4$; le rendement énergétique était de 2% pour une énergie de pompage supérieure à 200 Joules, contre 1,3% pour une solution 0.2 M Nd^{3+} - 0.7 M $SnCl_4$ et 1,6% pour un barreau YAG - Nd^{3+} de 10 cm.

7. BIBLIOGRAPHIE

[1] HELLER,A., Appl.Phys.Lett. 9,106 (1966)

[2] LEMPICKI,A. et HELLER,A., Appl.Phys.Lett. 9,108 (1966)

[3] EINSTEIN,A., Physik.Zeitsch. 18,121 (1917)

[4] MAIMAN,T.H., Nature 187,493 (1970)

[5] BECKER,R.S., "Theory and Interpretation of Fluorescence and Phosphorescence" Wiley Interscience (1969)

[6] WINEFORDNER,J.D.; SCHUMAN,S.G. et O'HAVER,T.C., "Luminescence Spectrometry in Analytical Chemistry" Wiley Interscience (1972)

[7] LENGYEL,B.A., "Lasers" Wiley Interscience (1971)

[8] SCHAWLOW,A.L. et TOWNES,C.H., Phys.Rev. 112,1940 (1958)

[9] DIEKE,G.H., "Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals" Wiley Interscience (1968)

[10] DIEKE,G.H.; CROSSWHITE,H.M. et DUNN,B., J.Opt.Soc.Amer. 51,820 (1961)

[11] ROBINSON,G.W. et FROSCH,R.P., J.Chem.Phys. 38,1187 (1963)

[12] HELLER,A., J.Amer.Chem.Soc. 88,2058 (1966)

[13] HELLER,A., J.Amer.Chem.Soc. 90,3711 (1968)

[14] BRECHER,C. et FRENCH,K.W., J.Phys.Chem. 73,1785 (1969)

[15] SCHIMITCHEK,E.J. et TRIAS,J.A., Inorg.Nucl.Chem.Lett. 6,761 (1970)

[16] SHELDON,J.C. et TYREE,S.Y., J.Amer.Chem.Soc. 81,2290 (195

[17] MARKOV,B.F.; VOITOVICH,B.A. et BARABANOVA,A.S., Russ.J. Inorg.Chem. 6,616 (1961)

[18] PAREMUROV,E.P.; VANYUKOV,A.V. et KERNOZHITSKII, Russ.J. Inorg.Chem. 14,1647 (1969)

[19] NISEL'SON,L.A.; TRET'YAKOVA,K.V.; TORBINA,E.N.; LEBEDEV,V.G. et ELLERT,G.V., Russ.J.Inorg.Chem. 18, 1500 (1973)

[20] SAMELSON,H. et KOCHER,R., Technical Report, US Navy, Office of Naval Research, Washington D.C., contract N 00014-68-C-0110 (1974) TR 74-826.1 (135 références)

[21] LEWIS,J. et SOWERBY,D.B., J.Chem.Soc. I,336 (1957)

[22] BRAUER,G., "Handbook of Preparative Inorganic Chemistry" Vol. 2,1146 (1965), Academic Press, N.Y.

[23] TAYLOR,M.D. et CARTER,C.P., J.Inorg.Nucl.Chem.24,387(1962

[24] CARRARD,J.P., Thèse de Doctorat (1970), Lausanne

[25] DEVYNCK,J. et TREMILLON,B., J. Electroanal.Chem. 23,241 (1969), 30,443 (1971)

[26] GUTMANN,V. et MAIRINGER.F., Z.Anorg.Allem.Chem. 289,19 (1957)

[27] COLLIER,F.; DUBOST,H.; KOHLMULLER,R. et RAOULT,G., C.R.Acad.Sc.Paris, 267,1605 (1968)

[28] GUTMANN,V., J.Phys.Chem. 63,378 (1960)

[29] BAUDLER,M.+ KLEMENT,R. et ROTHER,E., Chem.Ber. 93,149 (1960)

[30] STANLEY,C.R., Opt.Laser Technol. 144 (1971)

[31] DEMAS,J.N. et CROSBY,G.A., J.Phys.Chem. 75,991 (1971)

[32] REISFELD,R., J.of Research of the National Bureau of Standards-A.Phys. and Chem. 76A,613 (1972)

[33] SCHIMITCHEK,E.J. et TRIAS,J.A., Proc. of the Tenth R.E. Research Conf. Vol. II,819 (1973)

[34] BRECHER,C. et FRENCH,K.W., J.Phys.Chem. 77,1370 (1973)

[35] PETERSON,G.E., Transition Metal Chem.Ser.Advanc. 3,202 (1966)

8. ANNEXES

Tableau 8.1. Temps de fluorescence des solutions 0.03 M Nd^{3+} - 0.36 M $SnCl_4$ - $POCl_3$ en fonction de concentration de La^{3+}.

$[La^{3+}]$ en M	Mesures de τ [µs], λ = 1052 nm							Mesures de τ [µs], λ = 887,5 nm						
	1	2	3	4	5	τ moyen	Ecart type	1	2	3	4	5	τ moyen	Ecart type
0	187	179	183	182	(205)	183	± 3	(167)	193	195	177	173	181	± 12
0.0025	181	197	183	185	191	187	± 7	188	190	(195)	180	182	185	± 5
0.005	187	199	189	199	191	193	± 6	194	195	202	198	205	199	± 5
0.01	219	199	219	198	203	208	± 10	197	203	202	193	182	195	± 9
0.015	221	222	232	218	210	220	± 8	192	193	205	201	193	197	± 6
0.02	211	244	244	(310)	214	228	± 18	201	197	211	215	213	207	± 8
0.025	235	244	239	244	237	240	± 4	209	216	213	215	207	212	± 4
0.03	256	236	241	272	(209)	251	± 16	200	207	204	203	201	203	± 3
0.035	229	223	(211)	244	214	228	± 12	207	209	216	218	201	210	± 7
0.04	(187)	214	218	210	214	214	± 3	194	210	199	215	(223)	204	± 9
0.05	194	182	184	186	186	187	± 5	191	182	194	194	184	189	± 6
0.08	185	181	181	186	178	182	± 3	187	183	187	189	177	184	± 5

Remarque : les mesures de τ se trouvant entre les parenthèses ne sont pas considérées dans les calculs de τ moyen.

Tableau 8.2. Temps de fluorescence des solutions 0.03 M Nd^{3+} - 0.36 M $SnCl_4$ - $POCl_3$ en fonction de concentration de Pr^{3+}.

$[Pr^{3+}]$ en M	Mesures de τ [µs], λ = 1052 nm							Mesures de τ [µs], λ = 887,5 nm						
	1	2	3	4	5	τ moyen	Ecart type	1	2	3	4	5	τ moyen	Ecart type
0	187	179	183	182	(205)	187	± 3	177	188	177	172	(159)	179	± 3
0.0025	176	163	(145)	160	178	169	± 9	187	188	169	175	171	178	± 5
0.005	165	182	145	176	(132)	167	± 5	170	174	186	165	183	176	± 5
0.0075	144	161	150	156	152	153	± 6	168	179	174	169	171	172	± 4
0.01	146	146	145	(121)	159	149	± 7	161	155	166	164	161	161	± 2
0.015	148	159	146	143	134	146	± 5	150	165	150	155	158	156	± 4
0.02	135	152	145	145	129	141	± 5	150	151	153	158	139	150	± 3
0.025	122	127	(148)	127	127	126	± 2	145	140	138	147	147	143	± 3
0.03	129	117	(152)	136	124	126	± 5	138	128	135	135	141	135	± 4
0.05	117	103	126	113	99	112	± 5	109	121	121	120	115	117	± 4
0.08	84	86	85	81	95	86	± 3	105	101	94	92	88	96	± 5

Tableau 8.3. Temps de fluorescence des solutions 0.03 M Nd^{3+} - 0.36 M $SnCl_4$ - $POCl_3$ en fonction de concentration de Sm^{3+}.

$[Sm^{3+}]$ en M	Mesures de τ [µs], λ = 1052 nm							Mesures de τ [µs], λ = 887,5						
	1	2	3	4	5	τ moyen	Ecart type	1	2	3	4	5	τ moyen	Ecart type
0	178	179	182	170	173	176	± 5	182	(170)	186	181	181	181	± 1
0.005	(188)	153	154	156	169	158	± 7	179	179	178	174	171	174	± 3
0.01	149	164	150	156	134	150	± 11	171	165	171	152	(147)	165	± 9
0.015	135	(110)	141	128	140	136	± 6	143	168	159	159	156	157	± 9
0.02	(107)	134	134	118	120	126	± 9	158	150	147	140	155	150	± 7
0.025	(84)	106	112	112	121	113	± 6	148	145	133	141	150	143	± 7
0.03	103	(79)	113	106	102	106	± 5	131	132	140	128	134	133	± 4
0.04	105	103	106	101	90	101	± 6	113	116	115	120	122	117	± 4
0.06	(71)	78	89	94	94	89	± 8	107	103	104	109	112	107	± 4
0.08	(46)	85	95	72	(62)	84	± 12	97	92	92	94	95	94	± 2

Tableau 8.4. Temps de fluorescence des solutions 0.03 M Nd^{3+} - 0.36 M $SnCl_4$ - $POCl_3$ en fonction de concentration de Eu^{3+}.

$[Eu^{3+}]$ en M	Mesures de τ [µs], λ = 1052 nm						Mesures de τ [µs], λ = 887,5 nm					
	1	2	3	4	5	τ moyen Ecart type	1	2	3	4	5	τ moyen Ecart type
0	177	179	170	185	192	181 ± 8	187	182	184	190	186	187 ± 5
0.005	158	150	147	140	155	150 ± 7	153	148	153	150	155	152 ± 3
0.01	119	121	126	115	130	122 ± 6	134	129	121	124	124	126 ± 5
0.015	116	134	113	82	112	112 ± 19	117	103	126	117	113	115 ± 8
0.02	84	76	78	75	71	77 ± 5	117	103	99	113	126	112 ± 5
0.05	67	55	52	63	65	60 ± 7	63	59	54	63	73	63 ± 7

Tableau 8.5. Temps de fluorescence des solutions 0.03 M Nd^{3+} - 0.36 M $SnCl_4$ - $POCl_3$ en fonction de concentration de Gd^{3+}.

$[Gd^{3+}]$ en M	Mesures de τ [µs], λ = 1052 nm							Mesures de τ [µs], λ = 887,5 nm						
	1	2	3	4	5	τ moyen	Ecart type	1	2	3	4	5	τ moyen	Ecart type
0	192	(216)	190	175	190	186	± 8	180	182	171	179	194	181	± 8
0.0025	201	189	204	179	182	191	± 11	188	179	182	187	175	182	± 5
0.005	187	193	196	177	211	193	± 12	181	197	183	185	191	187	± 7
0.01	(159)	183	196	204	187	193	± 9	181	186	178	198	185	186	± 8
0.015	184	172	179	203	188	185	± 11	180	183	188	195	194	188	± 7
0.02	(212)	(155)	186	174	187	183	± 7	180	188	184	173	181	181	± 7
0.025	(168)	195	183	173	184	184	± 9	186	192	178	185	182	185	± 5
0.03	205	182	195	(175)	196	195	± 9	186	186	182	198	177	186	± 8
0.035	181	209	170	220	169	190	± 23	194	172	186	187	185	184	± 7
0.04	177	188	(160)	171	180	180	± 7	188	198	171	187	192	187	± 10
0.05	170	156	151	182	166	165	± 12	188	189	185	182	189	187	± 3
0.08	146	187	152	173	166	165	± 16	181	180	185	176	171	179	± 5

Tableau 8.6. Temps de fluorescence des solutions 0.03 M Nd^{3+} - 0.36 M $SnCl_4$ - $POCl_3$ en fonction de concentration de Y^{3+}.

$[Y^{3+}]$ en M	Mesures de τ [µs], λ = 1052 nm							Mesures de τ [µs], λ = 887,5 nm						
	1	2	3	4	5	τ moyen	Ecart type	1	2	3	4	5	τ moyen	Écart type
0	193	191	(221)	(166)	188	191	± 3	180	182	171	179	194	181	± 8
0.0025	204	229	219	223	(182)	224	± 5	181	197	183	185	191	187	± 7
0.005	(187)	205	249	(187)	236	242	± 9	197	187	190	195	183	190	± 6
0.01	215	(182)	213	200	215	211	± 7	193	198	190	(211)	197	195	± 4
0.015	225	(244)	(184)	200	212	212	± 13	199	208	203	191	200	200	± 7
0.02	179	176	167	179	196	179	± 11	180	183	188	195	194	188	± 7
0.025	(245)	205	(161)	189	191	195	± 9	197	203	189	196	193	196	± 5
0.03	201	(182)	(236)	196	195	197	± 3	(189)	(187)	202	203	201	202	± 1
0.035	211	202	(164)	(161)	185	199	± 13	211	211	207	225	201	208	± 5
0.04	204	193	192	191	219	200	± 12	198	209	(181)	197	203	202	± 6
0.05	191	208	214	195	(243)	202	± 11	209	210	206	203	210	208	± 3
0.08	221	218	(186)	198	211	212	± 10	210	210	215	205	199	208	± 6

Tableau 8.7. Temps de fluorescence des solutions 0.03 M Nd^{3+} - 0.36 M $SnCl_4$ - $POCl_3$ en fonction de concentration de Ba^{2+}.

$[Ba^{2+}]$ en M	Mesures de τ [µs], λ = 1052 nm							Mesures de τ [µs], λ = 887,5 nm						
	1	2	3	4	5	τ moyen	Ecart type	1	2	3	4	5	τ moyen	Ecart type
0	188	211	205	180	179	188	± 12	183	176	176	183	183	180	± 4
0.0025	227	201	198	171	214	206	± 11	192	190	191	191	188	190	± 2
0.005	194	193	200	213	(178)	200	± 9	209	199	203	200	193	201	± 6
0.01	216	212	203	191	190	199	± 10	212	215	207	203	213	210	± 5
0.015	(178)	229	215	193	195	201	± 12	218	223	225	218	222	221	± 3
0.02	209	199	200	194	197	200	± 6	229	217	235	228	227	227	± 6
0.025	204	193	202	(179)	214	207	± 6	217	220	227	230	228	224	± 6
0.03	208	195	226	184	218	206	± 17	232	227	219	230	227	227	± 5
0.035	221	200	211	(183)	214	212	± 9	225	211	218	219	225	220	± 6
0.04	211	204	198	(251)	205	205	± 5	214	216	226	224	230	222	± 7
0.05	188	203	189	196	200	195	± 7	220	222	224	235	226	225	± 6